

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**SÍNTESIS DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ VÍA PRECIPITACIÓN
ASISTIDA POR ULTRASONIDO Y MICROONDAS: CARACTERIZACIÓN Y
EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

POR

MITZY LILIAN GERVACCI ZAZUETA

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAestrÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

AGOSTO, 2018

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**SÍNTESIS DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ VÍA PRECIPITACIÓN
ASISTIDA POR ULTRASONIDO Y MICROONDAS: CARACTERIZACIÓN Y
EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

POR

MITZY LILIAN GERVACCI ZAZUETA

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**DIRECTOR DE TESIS
DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ**

**CODIRECTOR DE TESIS
DRA. DIANA B. HERNÁNDEZ URESTI**

AGOSTO, 2018

**SÍNTESIS DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ VÍA
PRECIPITACIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDO Y MICROONDAS:
CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS**

Aprobación de Tesis:

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Director de Tesis

Dra. Diana B. Hernández Uresti

Co-directora de Tesis

Dra. Edith Luévano Hipólito

Revisor de Tesis

Dr. César Antonio Juárez Alvarado

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

San Nicolás de los Garza, N.L., a 10 de agosto de 2018

RESUMEN

Mitzy Lilián Gervacci Zazueta

Fecha de Graduación: agosto 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: SÍNTESIS DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$
VÍA PRECIPITACIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDO Y MICROONDAS:
CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS

Número de Páginas: 101

Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con Orientación en Ingeniería
Ambiental

Área de estudio: Ingeniería

Aambiental.

Propósito y Método del Estudio: En el presente trabajo se evaluaron compósitos híbridos de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ y su efecto por tratamiento de ultrasonido y microondas a partir de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y Bi_2O_3 sintetizado por precipitación asistida por ultrasonido y microondas, en diferentes variaciones experimentales (20/80, 50/50 y 80/20). Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia UV-Vis (E_g), análisis de fisisorción de N_2 (método BET), análisis de infrarrojo (FTIR), distribución de tamaño de partícula (DTP) y pruebas de fotoluminiscencia (FL).

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales preparados fue determinada por degradación de ciprofloxacino como contaminante emergente a $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, determinando los agentes oxidantes involucrados en la reacción por

medio de secuestradores de carga y calculando su grado de mineralización y reproducibilidad. También se evalúa la producción de hidrógeno por cromatografía de gases, buscando comprobar que es posible llevar a cabo un material bifuncional gracias a sus posiciones de banda en esquema Z.

Contribuciones y Conclusiones: Se logró obtener el C_3N_4 por policondensación de melamina presentando una morfología de escamas, se obtuvo el Bi_2O_3 sintetizado por precipitación asistida por ultrasonido y microondas ambos con morfología de barras, pero más lisas por ultrasonido y más largas y grandes por microondas. También se obtuvieron los compósitos por tratamiento de ultrasonido y microondas demostrando una mayor homogeneidad e interacción por ultrasonido que por microondas. En términos generales los materiales pudieron funcionar para degradación de contaminantes emergentes siendo el CBUU50/50 el que mejor degrada por los huecos (h^+) quienes mayor influencia presentan en la degradación del contaminante. También demostraron funcionar para producción de hidrógeno, siendo CBMU80/20 el que presentó mayor producción de H_2 . Se observó que los factores que mas influyen fueron la cristalinidad para la degradación de ciprofloxacina, y el área superficial para la producción de H_2 , siendo de forma general la posición de banda de los compósitos la que les permitió funcionar para ambas pruebas demostrando ser un material bifuncional con esquema Z.

FIRMA DEL ASESOR:

Dr. Daniel Sánchez Martínez

DEDICATORIA

A mis padres **Víctor Daniel Gervacci González y Celina Zazueta Quintero**, por creer en mi y apoyarme con todo su amor a lo largo de mi vida. Espero seguir dándoles el orgullo que se merecen.

A mi abuela **Hortencia González**, por estar presente siempre aún a la distancia, y ser una fuente de inspiración en hacerme una mujer fuerte.

A mis hermanos **Víctor E. Gervacci Zazueta y O. Franklin Gervacci Zazueta** por soportarme en mis diversos cambios de humor a lo largo de mi trayectoria.

A mi prima **Sandra Gervacci** por siempre un ejemplo a seguir para mi y siempre ayudarme y amarme a lo largo de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer:

A mi director de Tesis Daniel Sánchez Martínez por toda su paciencia y constante apoyo a lo largo de esta Maestría y proyecto.

A la Dra. Diana B. Hernández Uresti, por sus puntos de vista, recomendaciones y apoyo.

A la Dra. Leticia M. Torres por su pasión y entusiasmo cada día para mejorar el departamento día a día.

A la Dra Edith Luévano Hipólito por su guía en diversos temas profesionales y de la vida.

Al resto del departamento de Ecomateriales y Energía: al Dr. Isaías Juárez por apoyarnos como coordinador de maestría, a la Dra. Rocío Alfaro por siempre darme una cálida sonrisa, a la Dra. Elvira Zarazúa por abrirme su corazón y a Silvia López y Williams Suarez por su amistad y apoyo en cada paso de este proyecto. Gracias por todas sus aportaciones, tanto profesionales como personales. Así mismo, un agradecimiento a los asistentes de investigación, la Dra. Ali Huerta, MC. Sergio López y al MC. Omar Carrasco por su amistad y momentos alegres, gracias muchachos por toda la ayuda.

A mi guía espiritual Teresa Montalvo, por guiarme y ayudarme siempre, este proyecto no lo hubiera logrado sin ti.

También quisiera agradecer al Dr. Edgar Moctezuma y a la Dra. Brenda Zermeño por su apoyo durante mi estancia en la Universidad de San Luis Potosí.

A mis lindos compañeros de maestría y ahora grandes amigos Glenda E. Martínez, Aurora Soto, Mónica Vázquez y Sebastián Galindo, gracias por acompañarme en cada momento duro de esta maestría y por siempre darme su amistad con gran apoyo y amor en cada paso de esta. También a mis amigos de otros semestres Paco, Saraí, Juanjo, Gaby, Julio Vallejo, Ana Lucía, Yerania, Juan de Jesús, Eduardo, Roger, Martha, Diana García, Luis Héctor y Ricardo por su amistad y compañerismo aun siendo de diferentes grados. A los amigos que hice Julio Méndez, Felix García y Sebastián López por su apoyo y amistad incondicional.

A mis grandes amigos de toda mi vida, Dalia Echeverría, Marta Romero, Araceli Colorado, Minerva Montalvo, Francisco Tello, Karla Flores, Lucila Garza, Ana Karen Osorio, Karla Ricco, Brenda Rico, Carolina Prianti, Elliot Suarez, Omar Sangabriel, Berenice Contreras y Alicia Bravata.

Al CONACYT, por el apoyo otorgado a través de la beca No. 603075, así como el apoyo a los proyectos UANL-PAICYT 2016, FIC-UANL-PAIFIC 2016, SEP-PROFOCIE-2014-19-MSU0011T-18 y SEP-INTEGRACIÓN DE REDES TEMÁTICAS 2016 103.5/15/14156.

A todos muchas gracias

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Contaminación de agua.....	1
1.2 Fuentes alternas de energía	6
1.3 Fotocatálisis.....	7
1.3.1 Fotocatálisis para degradación de contaminantes emergentes.....	9
1.3.2 Fotocatálisis para producción de hidrógeno	11
1.3.3 Materiales Fotocatalizadores.....	12
1.3.4 Compósitos de esquema Z.....	15
1.4 Métodos de tratamiento	17
1.4.1 Ultrasonido	17
1.4.2 Microondas.....	19
1.5 Antecedentes.....	21
1.6 Hipótesis.....	22
1.7 Objetivo	22
1.8 Objetivos específicos.....	22
CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN	24
2.1 Síntesis de Bi_2O_3	24
2.1.1 Método precipitación asistida por ultrasonido.....	24
2.1.2 Método precipitación asistida por microondas.....	25
2.2 Síntesis de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por policondensación	26
2.3 Tratamiento de compuesto $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$	27
2.4 Caracterización de los materiales preparados.....	27
2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	28
2.4.1.1 Tamaño de cristalito.....	28
2.4.2 Análisis por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).....	29
2.4.2.1 Posición de Bandas	30
2.4.3 Análisis por SEM de la morfología de las partículas	30
2.4.4 Análisis de fisisorción por N_2	31
2.4.5 Espectroscopía de infrarrojo.	32
2.5 Evaluación fotocatalítica	33

2.5.1	Degradación de contaminantes emergentes.....	33
2.5.1.1	Reactor de fotocátalisis.....	33
2.5.1.2	Prueba fotocatalítica	34
2.5.1.3	Determinación del Grado de Mineralización por Análisis de Carbón Orgánico Total.....	35
2.5.1.4	Pruebas de reproducibilidad	36
2.5.1.5	Scavengers	36
2.5.2	Pruebas de producción de hidrógeno.	37
2.5.2.1	Reactor de fotocátalisis.....	37
2.5.2.2	Prueba fotocatalítica	37
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....		39
3.1	Síntesis de materiales	39
3.1.1	Síntesis de Bi_2O_3 vía precipitación asistida por ultrasonido y microondas.....	39
3.1.2	Síntesis de g- C_3N_4 por policondensación.....	39
3.1.3	Tratamiento de compósitos de g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$	39
3.2	Caracterización.....	41
3.2.1	Difracción de rayos X (DRX)	41
3.2.1.1	Tamaño de Cristalito	44
3.2.2	Espectroscopía de Infrarrojo	47
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	50
3.2.4	Análisis por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	53
3.2.5	Análisis de fisisorción de N_2	57
3.2.5.1	Área Superficial.....	57
3.2.5.2	Isotermas	60
3.3	Pruebas fotocatalíticas para degradación de contaminantes emergentes	63
3.3.1	Degradación de Ciprofloxacina como contaminante emergente. ...	63
3.3.2	Determinación del Grado de Mineralización por Análisis de Carbón Orgánico Total.....	68
2.3.4	Pruebas con Scavengers	69
3.3.3	Pruebas de Reproducibilidad	71
3.5	Mecanismos de degradación.....	72

3.6 Pruebas fotocatalíticas para producción de hidrógeno	76
3.6.1 Pruebas con Luz UV 254nm.....	76
3.4.2 Pruebas con Luz Visible.....	79
CONCLUSIONES	80
REFERENCIAS	83

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Remoción de fármacos en efluentes de planta de tratamiento de agua.....	5
Figura 2. Molécula de ciprofloxacina.....	6
Figura 3. Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor-electrolito bajo iluminación.....	8
Figura 4. Estructura de tri-s-triazina del g-C ₃ N ₄	13
Figura 5. Estructura Bi ₂ O ₃ en fase monoclinica (α).....	14
Figura 6. Transferencia de carga en fotocatalizadores de heterounión A) Tipo I B) Tipo II.....	15
Figura 7. Transferencia de carga en fotocatalizadores en Esquema Z.....	16
Figura 8. Creación de las burbujas por cavitación y su colapso.....	18
Figura 9. Comparación de distribución de la temperatura durante un calentamiento de microondas y uno convencional.....	19
Figura 10.- Policondensación de la melamina a g-C ₃ N ₄	26
Figura 11: Reactor para degradación por fotocatálisis.....	33
Figura 12. Reactor fotocatalítico para cromatografía de gases con: a) luz UV y b) luz visible.....	37
Figura 13. Patrón de difracción de los materiales preparados. a) Compósitos tratados con ultrasonido a partir de Bi ₂ O ₃ tratado con microondas y g-C ₃ N ₄ . b) Compósitos tratados con ultrasonido a partir de Bi ₂ O ₃ tratado con ultrasonido y g-C ₃ N ₄	42
Figura 14. Patrón de difracción de los materiales preparados. a) Compósitos tratados con microondas a partir de Bi ₂ O ₃ tratado con microondas y g-C ₃ N ₄ . b) Compósitos tratados con microondas a partir de Bi ₂ O ₃ tratado con ultrasonido y g-C ₃ N ₄	44
Figura 15. Zoom de difractogramas de los picos característicos de los compósitos tratados por ultrasonido a partir de g-C ₃ N ₄ con a) Bi ₂ O ₃ tratado con microondas b) Bi ₂ O ₃ tratado con ultrasonido.....	45
Figura 16. Zoom de difractogramas de los picos característicos de los compósitos tratados por microondas a partir de g-C ₃ N ₄ con a) Bi ₂ O ₃ tratado con microondas b) Bi ₂ O ₃ tratado con ultrasonido.....	46
Figura 17. Espectroscopia de infrarrojo de materiales preparados por ultrasonido a) A partir de Bi ₂ O ₃ tratado por microondas. b) A partir de Bi ₂ O ₃ tratado por ultrasonido.....	48
Figura 18. Espectroscopia de infrarrojo de materiales preparados por microondas a) A partir de Bi ₂ O ₃ tratado por microondas. b) A partir de Bi ₂ O ₃ tratado por ultrasonido.....	49
Figura 19. Imágenes de SEM de: a) Bi ₂ O ₃ tratado por microondas. b) Bi ₂ O ₃ tratado por ultrasonido c) g-C ₃ N ₄	50
Figura 20. Imágenes de SEM de a) CBMU50/50 b) CBMU20/80 c) CBMU80/20 d) CBUU50/50 e) CBUU20/80 f) CBUU80/20.....	52

Figura 21. Imágenes de SEM de a) CBMM50/50 b) CBMM20/80 c) CBMM80/20 d) CBUM50/50 e) CBUM20/80 f) CBUM80/20.....	53
Figura 22. Espectro de absorción UV-Vis de i) Bi ₂ O ₃ (MW) ii) Bi ₂ O ₃ (US) iii) g-C ₃ N ₄	54
Figura 23. Espectro de absorción UV-Vis de a) Compósitos tratados por ultrasonido a partir de Bi ₂ O ₃ tratado por microondas: i) CBMU50/50 ii) CBMU80/20 iii) CBMU20/80 b) Compósitos tratados por ultrasonido a partir de Bi ₂ O ₃ tratados por ultrasonido: i) CBUU50/50 ii) CBUU80/20 iii) CBUU20/80.....	55
Figura 24. Espectro de absorción UV-Vis de compósitos tratados por microondas a) a partir de Bi ₂ O ₃ tratado por microondas: i) CBMM50/50 ii) CBMM80/20 iii) CBMM20/80 b) a partir de Bi ₂ O ₃ tratado por ultrasonido: i) CBUM50/50 ii) CBUM80/20 iii) CBUM20/80.....	56
Figura 25. Área superficial de compósitos tratados por ultrasonido a) A partir de Bi ₂ O ₃ tratado por microondas. b) A partir de Bi ₂ O ₃ tratado por ultrasonido...	58
Figura 26. Área superficial de compósitos tratados por microondas a) A partir de Bi ₂ O ₃ tratado por microondas. b) A partir de Bi ₂ O ₃ tratado por ultrasonido...	59
Figura 27. Isotherma de materiales puros.....	60
Figura 28. Isotherma de compósitos tratados por ultrasonido a partir de g-C ₃ N ₄ con a) Bi ₂ O ₃ tratado por microondas. b) Bi ₂ O ₃ tratado por ultrasonido.....	61
Figura 29. Isotherma de compósitos tratados por microondas a partir de g-C ₃ N ₄ con a) Bi ₂ O ₃ tratado por microondas. b) Bi ₂ O ₃ tratado por ultrasonido.....	62
Figura 30. Pruebas de degradación a) Bi ₂ O ₃ tratado por microondas. b) g-C ₃ N ₄ y c) CBUU50/50.....	64
Figura 31. Pruebas de degradación de los compósitos tratados por ultrasonido.	66
Figura 32. Pruebas de degradación de los compósitos tratados por microondas	67
Figura 33. Pruebas de degradación de los mejores compósitos tratados por microondas y ultrasonido.....	68
Figura 34. Mineralización por análisis de carbón orgánico total de CBUU50/50.	69
Figura 35. Pruebas con scavengers.....	70
Figura 36. Pruebas de reproducibilidad.....	71
Figura 37. Espectros de absorbancia en la cinética de degradación de ciprofloxacina por a) CBUU55 y b) CBUM20/80.....	74
Figura 38. Espectros de infrarrojo de ciprofloxacina pura (CP ₀) y ciprofloxacina después de la degradación con CBUU55 (CP _F).....	75
Figura 39. Pruebas fotocatalítica de compósitos por ultrasonido para producción de hidrógeno.....	76
Figura 40. Pruebas fotocatalítica de compósitos por microondas para producción de hidrógeno.....	77
Figura 41. Pruebas fotocatalítica de CBMU82 en luz visible de 50W para producción de hidrógeno.....	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos para determinación de agentes oxidantes.....	5
Tabla 2. Relación de nomenclatura con compósitos.....	40
Tabla 3. Tablas comparativas de tamaño de cristalito y lattice strain de materiales puros.....	44
Tabla 4. Tablas comparativas de tamaño de cristalito y lattice strain de compósitos tratados por ultrasonido.....	45
Tabla 5. Tablas comparativas de tamaño de cristalito y lattice strain de compósitos tratados por microondas.....	46
Tabla 6. Longitud de onda y E_g de los materiales puros.....	54
Tabla 7. Longitud de onda y E_g de los compósitos por ultrasonido.....	55
Tabla 8. Longitud de onda y E_g de los compósitos por microondas.....	56

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En años recientes, la problemática ambiental ha tomado tanta importancia que la sociedad se está volviendo cada vez más consiente de los riesgos ambientales y en mayor medida de los potenciales de afectación ambiental. Aunque hay varios rubros ambientales, el sector de agua se está volviendo cada vez más preocupante ante la posible escases de agua potable en algunos años. Así mismo, la contaminación del aire está llevándonos al desarrollo de nuevas tecnologías verdes que nos provean de energía limpia por el problema de emisiones a la atmósfera provocando problemas de salud y cambio climático. Por lo anterior, es necesario que los especialistas ambientales busquen soluciones realistas y eficientes ante el deterioro ambiental que va en aumento día a día para nuestros recursos hídricos y el aire que respiramos [2].

1.1 Contaminación de agua

En nuestro planeta, existe alrededor de 1386 millones de km³ de agua disponible, de la cual el 97.5% es agua salada y el 2.5% es agua dulce. Dentro de esta agua dulce casi el 70% se encuentra en glaciares, nieve o hielo, por lo que no queda suficiente para satisfacer las necesidades del uso de este vital líquido para el ser humano. Tener una buena calidad de agua ha sido un factor importante en el desarrollo del ser humano y su salud, de igual modo para todo ser vivo que habita nuestro planeta [23].

En épocas pasadas, el consumo de agua contaminada por desechos naturales (como la materia fecal) afectó en gran número a muchas comunidades y aún existen grupos de personas que se ven obligados a utilizar el agua de fuentes impuras para realizar actividades de riego para sus plantas como hortalizas, frutos, etc. Hoy en día el agua potable de países tecnológicamente avanzados es notoriamente libre de las epidemias por agentes infecciosos y se encuentran controlados en los países menos ricos. México tiene organismos que se encargan de monitorear la calidad del agua para tomar decisiones respecto a su preservación y mejoramiento de esta de acuerdo con las normas oficiales mexicanas [26]. Sin embargo, la mayor preocupación en la actualidad sobre el uso del agua para el consumo humano es por la presencia potencial de contaminantes químicos que se han detectado por las actividades diarias de la sociedad [1].

En la época actual, utilizamos una gran cantidad de productos químicos para realizar nuestras actividades diarias. Estos productos químicos pueden ser tóxicos ya que algunos tienen capacidad de modificación endócrina, y otros pueden ser carcinogénicos; dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas pueden llegar a largas distancias y hasta ser almacenados en los organismos aumentando su concentración a lo largo de la cadena alimenticia. En la década de los 60's se podían analizar aguas para parámetros fisicoquímicos como sales y oxígeno, o por metales y pesticidas hasta niveles de microgramo por litro ($\mu\text{g/L}$). Hoy en día, se pueden analizar aguas hasta niveles de nanogramos por litro (ng/L), gracias a técnicas analíticas actuales que pueden detectar muchos

compuestos que antes no se detectaban, logrando con el uso de estas herramientas la detección de una nueva clase de contaminantes llamados emergentes. Los contaminantes emergentes son aquellos resultantes de industrias como las textiles, hospitales, hogar, industrias farmacéuticas, así como, productos de cuidado personal, los cuales no se depuran en las plantas de tratamiento y purificadoras de aguas [3,6]. Estos contaminantes emergentes son sustancias naturales o sintéticas con componentes que no han sido regulados y no tienen límites de descargas normados. Sin embargo, aunque actualmente las cantidades detectadas son pequeñas, plantean una preocupación que los mantienen a menudo en la lista de prioridades de agencias reguladoras, debido a que se ha demostrado que estos contaminantes causan un efecto ecológico a largo plazo sobre la biodiversidad, hábitats, feminización de los peces, desarrollo de resistencias bacteriológicas y su acumulación en suelos y por ende en plantas y animales. Aunado a esta preocupación, las Naciones Unidas estiman que, debido al aumento de la población, existirá una mayor demanda de productos químicos y por lo tanto, al cubrir las necesidades de las personas, la producción de contaminantes emergentes será mayor, así mismo la demanda de agua potable será mayor y por lo tanto las afectaciones podrían venir tras esas generaciones [3,4,5].

Uno de los tipos de contaminantes emergentes que más ha captado la atención viene del área de la salud, es decir, los fármacos. Por décadas los fármacos se han presentado en cuerpos de agua alrededor del mundo como los antibióticos, antiepilépticos, antidepresivos, esteroides, antimicrobianos, entre otros. A lo largo

del tiempo estos fármacos han llegado a fuentes de agua por diferentes medios como por desechos humanos, debido a que el cuerpo no procesa todo el medicamento y gran parte lo desecha. Otra situación es su sobreuso y mala eliminación de productos caducados los cuales terminan en cuerpos acuíferos. Por sus propiedades fisicoquímicas, metabolitos, productos de degradación y aunado a esto las características del suelo donde se vierten, pueden llegar a filtrarse hasta aguas subterráneas contaminando acuíferos, o acumularse en suelos afectando el ecosistema y la salud por medio de la cadena alimenticia, también conocida como cadena trófica. Uno de los mejores ejemplos de cómo la presencia de los contaminantes emergentes afecta, es el incremento a la resistencia de microorganismos infecciosos a los antibióticos de uso humano, veterinario e incluso en la agricultura, resultando en una pérdida de eficacia de los antibióticos en las infecciones de varias enfermedades que se intentan tratar [8,9]. Los antibióticos son medicamentos que lentamente detienen y destruyen a las bacterias y entre los más comunes están los subgrupos lactámicos β (penicilinas y cefalosporinas), macrólidos (eritromicina, roxitromicina), sulfonamidas (sulfametoxazol, sulfadiazina) y quinolona (norfloxacina, ciprofloxacino). Se estima que entre un 30% y 90% de los antibióticos no se sintetiza en el cuerpo y se excreta por orina u otros medios. Las aguas residuales pueden ser tratadas eficientemente en plantas de tratamiento de aguas, sin embargo, solo alcanzan un grado de limpieza normado por ley, el cual no garantiza agua de calidad para el suministro de la población (ver figura 1).

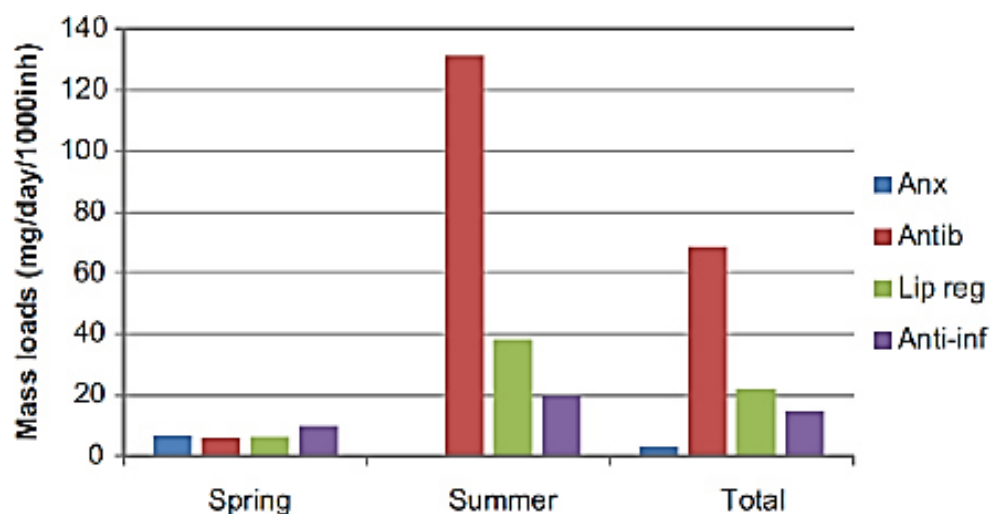


Figura 1. Remoción de fármacos en efluentes de planta de tratamiento de agua. Fuente: Pereira *et al.* 2015

La ciprofloxacina es probablemente uno de los antibióticos más abundantemente detectados en biosólidos municipales debido a su abundante uso y propiedades de sorción.

La ciprofloxacina es la fluoroquinona que con mayor frecuencia se utiliza debido a su efectividad contra muchas infecciones respiratorias resistentes, carbunco, gonococia, infecciones del tracto urinario, infecciones del aparato digestivo y, además, por ser una buena alternativa a los fármacos aminoglucósidos que son mucho más tóxicos. Sin embargo, el uso indebido de antibióticos genera resistencia bacteriana y se ha detectado que, para la ciprofloxacina, casi todas las bacterias que han desarrollado resistencia a este antibiótico son resistentes a múltiples componentes de otros antibióticos [7,38], por lo que hace a la molécula de ciprofloxacina (figura 2) un buen punto de partida como modelo de contaminante emergente que represente a los antibióticos en general.

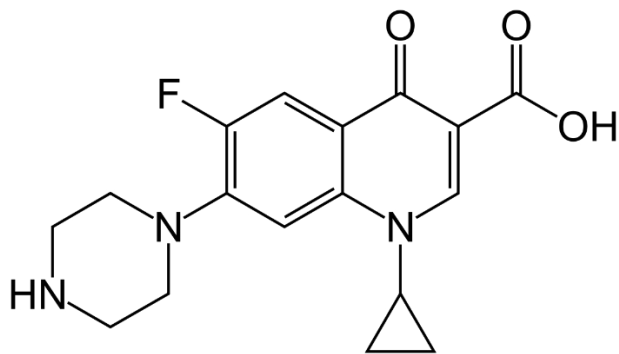


Figura 2. Molécula de ciprofloxacina. Fuente: Montalvo *et al.* 2016

1.2 Fuentes alternas de energía

Las fuentes de energía que se utilizan hoy en día como son petróleo, carbón y energía nuclear, tienen grandes inconvenientes como son la disponibilidad y las consecuencias negativas y a veces irreversibles que ocasionan en el medio ambiente. Se estima que, si se sigue manteniendo el uso de combustibles fósiles, en 20 o 30 años la situación climática será catastrófica. Aunado a que se estima la futura escases del petróleo en algunos años, nace la necesidad de fuentes que produzcan una gran cantidad de energía para satisfacer las necesidades que demanda el estilo de vida actual, pero de forma amigable hacia el medio ambiente, creando la necesidad de investigar y desarrollar energía limpia o las llamadas fuentes de energía alternas, proponiéndose al hidrógeno como una de las alternativas para el futuro. A pesar de que el hidrógeno es el elemento más ligero y abundante del universo, en nuestro planeta no es una fuente primaria como el petróleo que se encuentra de forma libre en la naturaleza, sino que es un vector energético, el cual se debe obtener por fuentes primarias. Además, se requiere encontrar un medio de almacenamiento y transporte seguro para el

mismo una vez ya obtenido. La cantidad de energía por unidad de masa del hidrógeno es más alta que el gas natural y la gasolina. El 96% del hidrógeno mundial se produce a partir de combustibles fósiles, en especial gas natural con vapor y solo el 4% se produce por electrólisis [20,21]. Sin embargo, se siguen probando medios de producción de hidrógeno entre los que destacan los procesos fotoquímicos que son aquellos que intervienen semiconductores estimulados con la radiación solar provocando la electrólisis del agua liberando hidrógeno. Esta tecnología aún está en estado “pionero” aunque el desarrollo de esta podría favorecer económicamente para su producción y venta a comparación de otras alternativas actuales [24].

1.3 Fotocatálisis

Debido a lo anterior, es necesario encontrar soluciones para degradar contaminantes emergentes y encontrar una forma accesible de producción de energía como el hidrógeno, por lo que en esfuerzos de investigación sobre aguas residuales se ha buscado desarrollar técnicas de alto nivel llevándonos a los procesos de oxidación avanzada (PAO's) que pueden aplicarse a remediación y destoxificación de aguas especiales basándose en la generación y uso de especies transitorias poderosas, y producción de hidrógeno por rompimiento de la molécula del agua. Los PAO's se clasifican en procesos no fotoquímicos y fotoquímicos. Los procesos no fotoquímicos son aquellos que funciona de formas alternativas sin uso de luz como son la ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-),

ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2), proceso Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados, oxidación electroquímica, radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico y descargas electrohidráulica-ultrasonido. Mientras que en los procesos fotoquímicos que se ven activados ante la radiación de luz se encuentra la oxidación en agua subterránea y supercrítica, fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV), UV/peróxido de hidrógeno, UV/ O_3 , foto-Fenton y relacionadas, y finalmente fotocátalisis heterogénea. Entre los PAO's mencionados anteriormente, se destaca la fotocátalisis heterogénea, la cual es un proceso basado por la absorción de energía radiante de luz visible o UV por un semiconductor de banda ancha creando pares hueco-electrón que migran a la superficie del semiconductor y reaccionan con especies adsorbidas (c y d), los que no logran separarse y reaccionar en la superficie se recombinan y la energía se disipa (a y b) (ver figura 3). El fin del proceso es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (agente oxidante y materia orgánica).

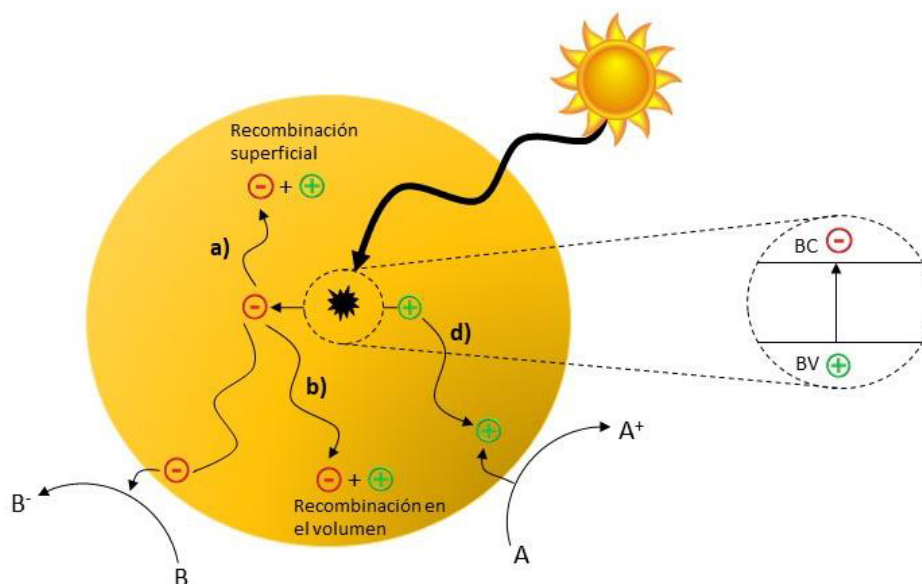


Figura 3. Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor – electrolito bajo iluminación, fuente: Xavier Domènech *et al.* 1998

Los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación, mientras que los electrones generados de la banda de conducción dan lugar al proceso de reducción. Los semiconductores comúnmente usados tienen bandas de valencia (de menor energía) con potencial oxidante de +1 a +3,5V y las bandas de conducción (de mayor energía) moderadamente reductoras de +0,5 a -1,5V, es decir que ocurren reacciones de oxidación y reducción en la superficie del semiconductor [11]. Los criterios para un buen semiconductor son: que tenga un buen potencial redox de la banda de valencia, pero su foto-activación debe tener un rango de longitud de onda a luz visible-UV cercano, necesariamente menos a 4,1V, con resistencia a fotocorrosión, baja toxicidad y alto valor de área superficial activa [12].

1.3.1 Fotocatálisis para degradación de contaminantes emergentes

Dentro de la fotocatálisis heterogénea se crea una excitación en la cual por medios fotocatalíticos, los oxidantes altamente reactivos como los radicales hidroxilos ($E^0 = 2.81 \text{ V}$) se presentan como alternativas prometedoras contra la descomposición de compuestos orgánicos contaminantes. Un punto importante que resaltar en el uso de la fotocatálisis es que durante el proceso de reacción para el tratamiento de aguas no se adiciona ningún químico para acelerar el proceso de degradación de contaminantes presentes en el agua. En este sentido, la fotocatálisis se considera un proceso amigable con el medio ambiente en comparación con otros medios de tratamientos químicos y se propone utilizarse

como una especie de tratamiento biológico previo o posterior a los procesos convencionales de las plantas de tratamiento de aguas residuales [5]. Por medio de la fotodegradación en agua, se pueden eliminar todo tipo de sustancias orgánicas tóxicas presentes en el agua utilizando la fotocatalisis, la cual implica el uso de materiales óxidos semiconductores para llevar a cabo este proceso, donde el mecanismo de reacción es debido al par hueco electrón fotoexcitado ayudando a generar los radicales $\bullet\text{OH}$ que junto a los huecos (h^+) contribuye a la oxidación de una amplia gama de contaminantes farmacéuticos [9]. Los electrones en la banda de conducción pueden recombinarse con los espacios fotogenerados (h^+), decreciendo la eficacia del proceso fotocatalítico. Por otro lado, los electrones pueden migrar a la superficie reaccionando con el oxígeno (O_2) adsorbido en la misma generando aniones superóxidos (O_2^-) incrementando la eficiencia del proceso. Al mismo tiempo los espacios generados en la banda de valencia (h^+) pueden ser atrapados en la superficie del catalizador promoviendo la separación de las moléculas de agua adsorbidas y de los aniones hidroxilo, promoviendo la generación de radicales hidroxilos $\bullet\text{OH}$, responsables de la oxidación de la materia orgánica. Finalmente, los huecos sobrantes pueden oxidar directamente la materia orgánica conduciendo a los intermediarios oxidados. Además, una adecuada separación del par hueco-electrón que reduzca la energía de activación genera una mejor eficiencia en la producción fotocatalítica de hidrógeno [13,25].

Para comprender mejor el rol de los radicales y huecos en una reacción, se usan mecanismos secuestradores de cargas, conocidos también como scavengers,

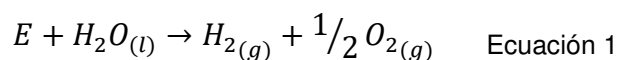
los cuales pueden alterar el perfil cinético en una reacción para proveer información acerca del funcionamiento de los radicales y huecos en la misma. Cada radical es inhibido de la reacción por medio de un determinado scavenger de los cuales los más comunes son:

- El isopropanol es muy conocido como secuestrador de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) en el mecanismo de oxidación de la molécula orgánica, debido a su constante y alta afinidad al radical hidroxilo.
- Los yoduros sirven para identificar el involucramiento de los huecos (h^+) en la oxidación directa de sustratos orgánicos debido a su capacidad de producir yodo a partir de una solución con aniones de yoduro y un fotocatalizador bajo irradiación.
- La catalasa funciona para identificar los peróxidos (H_2O_2) inhibiéndolos al convertirlos en H_2O y O_2 .
- La benzoquinona que puede ser usada para identificar a los aniones superóxidos (O_2^-) debido a su habilidad de atraparlos por medio de su mecanismo de transferencia de electrones [13].

1.3.2 Fotocatálisis para producción de hidrógeno

El H_2 no se considera una fuente de energía sino un transportador energético o vector energético que al quemarse proporciona una cantidad de energía mayor que la utilizada para quemarse, y al necesitar O_2 para consumirse el resultado final es H_2O lo cual lo hace bastante atractivo como “combustible limpio”. Para

hacer uso del hidrógeno es necesario realizar una separación química ya que no se encuentra libre en la naturaleza por lo que usualmente se obtiene a partir de otros combustibles, sin embargo, se está haciendo cada vez más popular la opción de obtenerlo a partir del rompimiento de la molécula de agua (H₂O), es decir, el H₂ se obtiene a partir de la conversión de la molécula de agua y en estudios reciente por medio de la fotocatálisis se sabe que es posible ese rompimiento mientras que el semiconductor alcance el mínimo requerimiento de potencial para producción de hidrógeno. La fotodescomposición de H₂O se busca sea mediante radiación solar directa para aprovechar el sol como fuente natural de energía (ver ecuación 1) [29].



1.3.3 Materiales Fotocatalizadores

A la fecha muchos semiconductores se han investigado como son TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃, V₂O₅, SnO₂, WO₃, entre otros, como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes presentes en el agua y producción de hidrógeno [10], pero ninguno ha funcionado para ambas aplicaciones. En este sentido, se han investigado formas de catalizar los óxidos semiconductores por medios de materiales como el grafeno. Sin embargo, en los últimos años los materiales poliméricos como el nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) han sido muy estudiados por su similitud con el grafeno, con estructura bidimensional, pero con menos complejidad de obtención. En este sentido, el g-C₃N₄ es un semiconductor

que recientemente ha llamado la atención por ser un buen candidato para utilizarse en aplicaciones fotocatalíticas, el cual es un material estructurado básicamente de carbono, nitrógeno y residuos de hidrógeno y se diferencia del grafeno al tener un band gap intermedio lo que le da una gran capacidad como fotocatalizador y catalizador químico. El $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tiene una alta estabilidad y cataliza reacciones de descomposición del agua, oxidación suave de alta selectividad y la hidrogenación superactiva. La estructura del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ es tri-s-triazina (figura 4) con puentes de N con bastantes defectos que le facilitan la cinética de separación de par hueco-electrón en la superficie del material fotocatalizador acelerando la producción de radicales. Los anillos de tri-s-triazina permiten que tenga una alta estabilidad ante temperaturas de hasta 600°C y químicas como ácidos, bases y disolventes orgánicos [22].

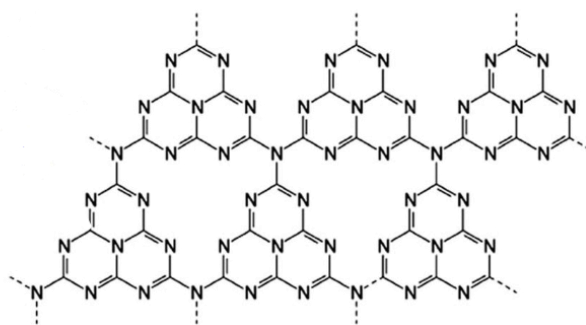


Figura 4. Estructura de tri-s-triazina del $g\text{-C}_3\text{N}_4$
Fuente: Yuanhao Zhang, *et al.* 2013.

Con el fin de llevar a cabo un material que funcione para degradación de contaminantes y producción de hidrógeno, es necesario crear materiales compósitos. Por lo que un camino adecuado para poder lograr esto, puede ser mediante el desarrollo de compósitos a base de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con un óxido semiconductor que logre una sinergia y alcance en conjunto el potencial requerido tanto para degradación de contaminantes orgánicos, como para la

producción de hidrógeno y que además sea un fotocatalizador que se pueda excitar a radiación de luz visible para el aprovechamiento de luz solar, llamando la atención el semiconductor Bi_2O_3 por cumplir con una energía de banda prohibida en la región visible y alcanzar el requerimiento de potencial para oxidación de agua y producción de especies altamente reactivas para iniciar la reacción de oxidación de contaminantes emergentes. El Bi_2O_3 se encuentra en polimorfos: fase monoclinica ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) a 400°C , cúbica ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) a 730°C , el Bi_2O_3 se funde a 824°C y al enfriarse a 650°C se puede obtener la fase tetragonal ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), al enfriarse aún más a 639°C se obtiene la fase BCC ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$) y recientemente se descubrió que por hidrotermal se obtiene la fase triclinica ($\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$). De los polimorfos del Bi_2O_3 , su fase monoclinica ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) es la más estable y ha demostrado tener buena respuesta a luz visible (figura 5). EL Bi_2O_3 al tener un precursor amigable con el medio ambiente con una ruta de síntesis de fácil obtención por diferentes métodos como ha sido calcinación, sol-gel, y diferentes medios de química suave, resulta bastante atractivo. Además, México es el segundo país con mayor producción de Bi_2O_3 en sus yacimientos por medio del mineral llamado bismita [30,31,32,35].

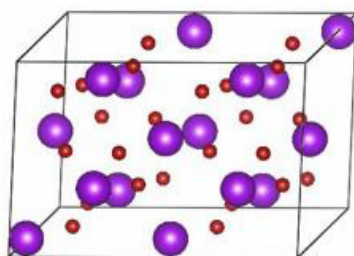


Figura 5. Estructura Bi_2O_3 en fase monoclinica (α).
Fuente: Ying Yu, *et al.* 2015

1.3.4 Compósitos de esquema Z

En lo que respecta a la formación de compósitos, su interacción funciona de diferentes formas comenzando por la clásica interacción entre heterouniones tipo I y tipo II (figura 6) que se han empleado buscando mejorar la actividad fotocatalítica, pero sus sitios de fotoexcitados ha demostrado una baja capacidad redox debido a la rápida recombinación.

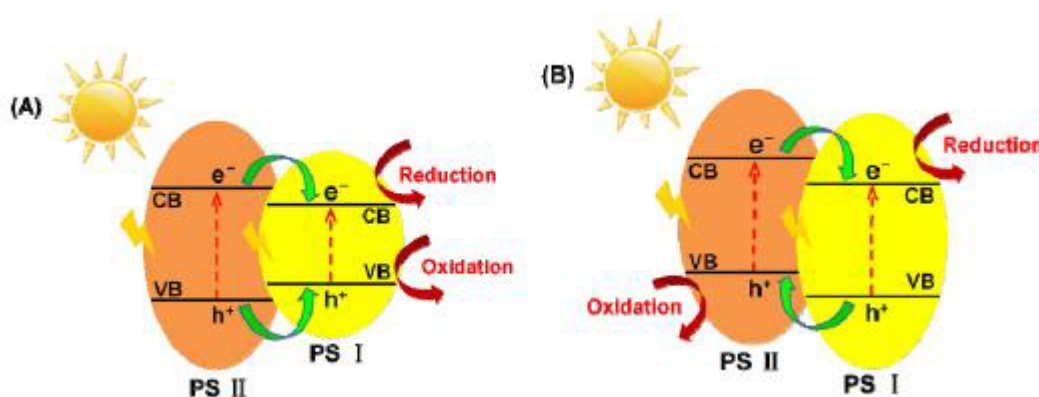


Figura 6. Transferencia de carga en fotocatalizadores de heterounión A) Tipo I B) Tipo II
Fuente: Jiaguo Yu *et al.* 2017

Por lo anterior, buscando mejorar la actividad fotocatalítica de los componentes de los compósitos, en estudios recientes se considera bastante atractivo el tener un compósito en una configuración de esquema Z, inspirado en el proceso de la fotosíntesis, la cual tiene lugar en dos sistemas denominados fotosistema 1 (PSI) y fotosistema 2 (PSII) donde su diagrama de proceso de transferencia de electrones tiene una forma similar a la letra inglesa "Z", de ahí el nombre de esquema Z. En los fotocatalizadores con esquema Z artificial, mediante un sistema de reacción accionado por luz en PSI y PSII, imitan a la fotosíntesis buscando reducir la recombinación de electrones y huecos debido a que, a

diferencia del esquema de heterounión tipo II donde los niveles CB y VB de PS II son más altos que los de PS I llevando a cabo solo una separación parcial con alta tasa de recombinación; en el esquema Z se puede reducir el espacio de bandas entre los semiconductores mientras que el potencial de CB del PSII sea más positivo y el potencial VB del PSI sea más negativo, es decir, que se lleva a cabo la migración de electrones del CB de PSII al VB rico en huecos de PSI viéndose favorecida por la atracción electrostática entre los electrones y los agujeros de los mismo, obteniendo como consecuencia que los electrones migrados a CB del PSI y los huecos generados en la VB del PSII se mantengan sin recombinación y disponibles para seguir reaccionando con las moléculas del medio (figura 7) [27].

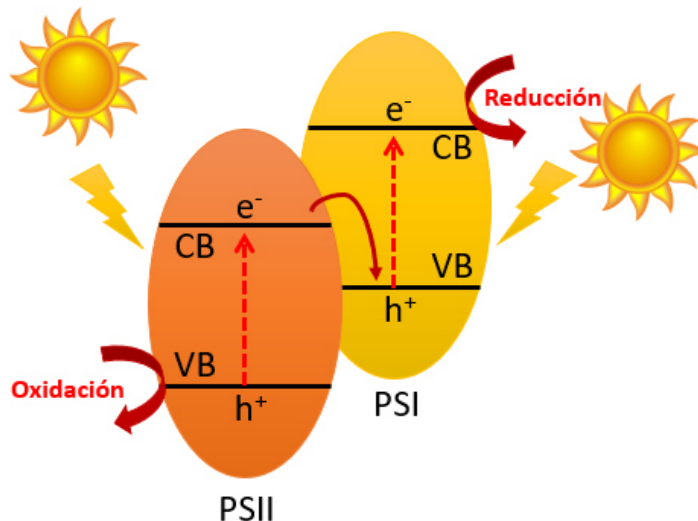


Figura 7. Transferencia de carga en fotocatalizadores en Esquema Z.

Es por esto que para potencializar al g-C₃N₄ se ha recurrido a la preparación de materiales compósitos, formando entre ambos materiales un esquema Z, el cual presenta buenos resultados en la degradación fotocatalítica de contaminantes

orgánicos, producción de H_2 a partir de la división del agua y en la reducción de CO_2 . [17].

1.4 Métodos de tratamiento

1.4.1 Ultrasonido

Entre los métodos de tratamiento para los semiconductores fotocatalíticos que más han llamado la atención en fechas recientes, se encuentra el ultrasonido el cual es la parte del espectro de sonido de frecuencia aproximada de 16kHz fuera del rango del oído humano, creando efectos químicos derivados de la formación, expansión y destrucción de burbujas pequeñas en el líquido irradiado, por medio de un efecto llamado cavitación en el cual se generan temperaturas altas y presiones en los puntos definidos dentro del líquido (figura 8). Durante el ultrasonido se forman nuevas superficies que serán afectadas posteriormente por la solución creando una mayor área superficial y disminuyendo el tamaño de partícula, y en algunos casos se forman emulsiones muy finas. Entre las características conocidas es que el ultrasonido sirve para acelerar una reacción, hace rendimientos más altos, reduce periodos de inducción de reacciones, no es necesaria una previa purificación de las materias, no necesita aditivos, reduce el número de etapas de síntesis, puede cambiar rutas de acción, genera productos finales de formas más finas, disminuye el tamaño de partícula y limpia las superficies.

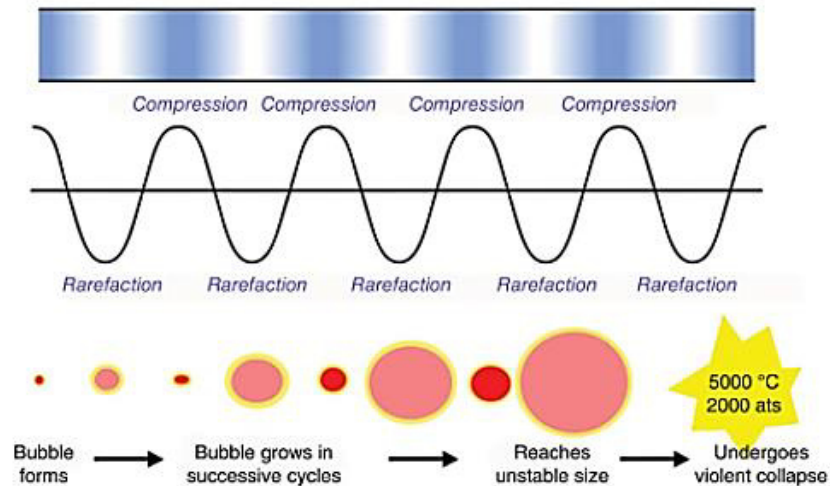


Figura 8. Creación de las burbujas por cavitación y su colapso. Fuente: Ultrasound in food processing. Mar Villamel et. at. 2017.

En algunos estudios se ha demostrado las actividades antes mencionadas como en el estudio de Boris I. Kharisov *et al.*, donde al exponer polvo de níquel a ultrasonido para fines de hidrogenación, se demostró que el ultrasonido limpia las superficies del material ocupadas por impurezas como óxidos, otros metales, etc., mejorando su reactividad y disminuyendo el área superficial [14]. Otro estudio, Parag R. Gogate *et al.* mencionaron que al llevar a cabo una síntesis asistida con ultrasonido obtienen un material de NiO impregnado de CeO₂ presentó una nucleación homogénea que puede ayudar posteriormente a un mejor crecimiento de los cristales, una mejor morfología con menor aglomeración, mayor área superficial y tamaño de partícula más pequeño en comparación al método convencional de simple oxidación térmica, demostrando finalmente que en las pruebas fotocatalíticas para degradación de colorante verde brillante, al utilizar el material tratado por ultrasonido presentaron una mejor

actividad fotocatalítica en comparación de las pruebas realizadas por el material sintetizado por el método convencional [33].

1.4.2 Microondas

Un método de síntesis al que se ha recurrido en gran medida, recientemente, en la preparación de materiales es la radiación por microondas. Este sistema es aquel cuyo calentamiento es debido a su campo eléctrico alterno, provocando un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse al campo y la resistencia a dicho movimiento genera calor. Las principales características del calentamiento por microondas son:

- Radiación penetrante, donde la energía se transfiere al material de forma directa por la interacción a nivel molecular con el campo electromagnético a diferencia del calentamiento convencional que es por conducción y convección (figura 9).

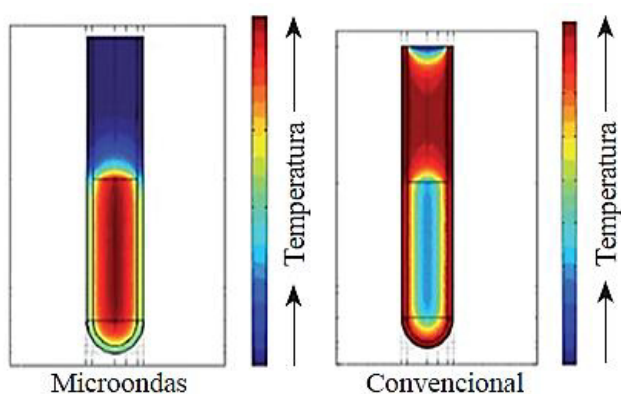


Figura 9. Comparación de distribución de la temperatura durante un calentamiento de microondas y uno convencional. Fuente: Jesús Prado-Gonjal, Emilio Morán. 2011.

- Calentamiento rápido, donde se reduce por mucho el tiempo de proceso respecto a los tratamientos convencionales, conservando propiedades o mejorándolas. Se estima que las reacciones por microondas se aceleran entre 10 y 1000 veces más a diferencia del calentamiento convencional.
- Calentamiento selectivo de materiales, a diferencia de métodos convencionales. En microondas en ciertas regiones se localiza el calentamiento dependiendo del material y sus propiedades como son las dieléctricas, su tamaño y estructura molecular.

El uso de microondas reduce tiempo de síntesis, aumenta el rendimiento del proceso, es totalmente reproducible, ahorra energía, es un proceso económico y es respetuoso con el medio ambiente. Además, tiene un campo abierto en combinar diferentes métodos de síntesis como hidrotermal, sol-gel, combustión, etc., con el uso de microondas para disminuir tiempos de reacción lo cual crea un ahorro de energía, controlar las propiedades de los materiales como el tamaño de partícula [15]. Entre algunos estudios donde se ha incluido el uso de microondas para la síntesis de materiales por medio de química suave como llevó a cabo E. Moran *et al.*, donde probaron los métodos de estado sólido y de hidrotermal asistidos por microondas para la síntesis de perovskitas obteniéndolas en menor tiempo en comparación con los métodos sin tratamiento de microondas y obteniendo materiales compuestos de aglomeraciones de partículas de alta homogeneidad y de textura esponjosa con un tamaño de partícula aumentado con alta actividad [34].

1.5 Antecedentes

En la literatura se han considerado bastante atractivos los trabajos donde se usa el g-C₃N₄ para aplicaciones fotocatalíticas de degradación de contaminantes emergentes y producción de hidrógeno; y su uso como compósito con óxidos semiconductores.

Uno de los reportes donde se han realizado compósitos de g-C₃N₄/óxidos semiconductores se encuentra: el uso de g-C₃N₄ que han demostrado mejoras en la degradación en sinergia con Bi₂O₃, es el de Yeping Li *et al.* en el cual degradaron Rodamina B un 87.7% en 3 horas y 4-clorofenol un 85% en 5 horas usando una lámpara de Xenón de 300W, atribuida la actividad de este compósito a la posición de bandas [18]. En el mismo sentido, Deyan He *et al.* degradaron Rodamina B en un 94.4% en 15 minutos usando una lámpara de Xenón de 150W, siendo esto atribuido a la absorción de la luz visible, y la alta separación y fácil transferencia de los pares hueco-electrón fotogenerados [19]. En referencia a la producción de hidrógeno no existe reportes de compósitos usando g-C₃N₄ con Bi₂O₃, sin embargo, usando solo g-C₃N₄ hay reportes como en el caso de Seong Ihl Woo *et al.*, donde obtuvieron una producción hasta de 93 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, atribuido principalmente a que la formación del compósito aumenta el área superficial y reduce los defectos en la superficie [16]. Gang Liu *et al.*, mediante la preparación del polímero bidimensional de g-C₃N₄ en un compósito amorfo condensado con carbono y usando Pt como co-catalizador, consiguieron producir 212.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ mediante irradiación en luz visible en 420 minutos [28].

1.6 Hipótesis

La preparación de compósitos híbridos de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ por ultrasonido y microondas, potenciará sus propiedades fisicoquímicas y mejorará las fotocatalíticas en la degradación de contaminantes emergentes para limpieza de agua y producción de hidrógeno como fuente de energía renovable.

1.7 Objetivo

Preparar compósitos híbridos $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ por exposición a radiación de ultrasonido y microondas bajo diferentes condiciones experimentales, para la degradación de fármacos como contaminantes emergentes y producción de hidrógeno vía fotocátalisis.

1.8 Objetivos específicos

1. Sintetizar compósitos de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ por exposición a radiación de ultrasonido y microondas bajo diferentes relaciones en peso de los compuestos de partida (20/80, 50/50, 80/20), posteriormente llevando a cabo la caracterización de sus propiedades por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia UV-Vis (E_g), análisis de fisisorción de N_2 (método BET), análisis de

infrarrojo (FTIR), distribución de tamaño de partícula (DTP) y pruebas de fotoluminiscencia.

2. Se evaluará las propiedades fotocatalíticas de los compósitos sintetizados en la reacción de degradación del medicamento ciprofloxacino (CP), corroborando por medio de espectroscopia UV/VIS, análisis de carbono orgánico total (TOC).
3. Se determinará el posible mecanismo de degradación del contaminante orgánico por medio del estudio de agentes reactivos que participan en este tipo de reacciones como son los huecos (h^+), radical hidroxilo ($\cdot OH$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), superóxidos (O_2^-).
4. Se evaluará la actividad fotocatalítica de los compósitos sintetizados para producción de hidrógeno y se evaluará su procedimiento mediante cromatografía de gases.
5. Se evaluará la estabilidad de los compósitos mediante pruebas de ciclos sucesivos de degradación para descartar el proceso de fotocorrosión.
6. Determinación de la posición de bandas de los compósitos para determinar el mecanismo de transferencia de cargas.

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN

2.1 Síntesis de Bi_2O_3

La literatura reporta diferentes formas de estructura cristalina del Bi_2O_3 , debido a que este compuesto presenta el fenómeno de polimorfismo, es decir cambia su estructura cristalina en función de la temperatura. Las estructuras cristalinas que presente el Bi_2O_3 son las siguientes: monoclinica (α), tetragonal (β), FCC (δ), BCC (γ) y triclinica (ϵ); siendo la fase monoclinica (α) la más estable a temperatura ambiente.

Para llevar a cabo la síntesis del Bi_2O_3 fue mediante una precipitación asistida por ultrasonido y microondas. Los materiales de partida para la síntesis de Bi_2O_3 fueron Nitrato de Bismuto pentahidratado ($\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$ de pureza, Sigma-Aldrich) e Hidróxido de Sodio (NaOH , J.T. Baker); todos grado reactivo. A continuación, se explica a detalle cada una de las síntesis desarrolladas para la obtención del óxido de bismuto (Bi_2O_3).

2.1.1 Método precipitación asistida por ultrasonido

Polvos del óxido de bismuto (Bi_2O_3) fueron preparados de la siguiente forma: 3.23g de Nitrato de Bismuto pentahidratado ($\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$ de pureza, Sigma-Aldrich) se disolvió en 100 ml de una solución de Ácido Nítrico (HNO_3) al 10% bajo continua agitación a 80°C en una plancha eléctrica hasta que se logró

obtener una solución homogénea. Posteriormente se ajustó el pH~11 utilizando una solución previamente preparada de hidróxido de sodio (NaOH) a 8M, lo cual provocó un precipitado de color amarillo verdoso después de mantener la solución bajo agitación a 80°C durante alrededor de 30 minutos. Luego el precipitado formado es expuesto a la sonda de ultrasonido (modelo UP200Ht) a una potencia de 150W por un periodo de tiempo de 60 minutos. Una vez transcurrido el tiempo de exposición del precipitado a la sonda de ultrasonido, éste es lavado en diversas ocasiones con agua destilada hasta neutralizar la solución. Finalmente, el material recuperado es secado en una estufa eléctrica a 80°C por 24h y posteriormente homogenizado en un mortero de ágata obteniendo como producto final el polvo de óxido de bismuto (Bi_2O_3).

2.1.2 Método precipitación asistida por microondas

Polvos de Bi_2O_3 vía precipitación asistida por microondas, fueron preparados de la siguiente manera: 3.23g de Nitrato de Bismuto pentahidratado ($\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$ de pureza, Sigma-Aldrich) se disolvió en 100 ml de una solución de Ácido Nítrico (HNO_3) al 10% (v/v) bajo continua agitación a 80°C en una plancha eléctrica hasta obtener una solución sea homogénea. Posteriormente se añade una solución previamente preparada de Hidróxido de Sodio (NaOH) al 8M, para ajustar el pH~11 provocando un precipitado de color amarillo verdoso después de transcurridos 30 minutos de estar expuesto a las condiciones de preparación. Luego el precipitado formado es colocado en un recipiente de teflón con 50 ml de agua destilada y un agitador, e introducido al equipo de microondas (marca Mars

6) a una potencia de 150W, temperatura de 100°C por un periodo de 60 minutos. Una vez concluido el tiempo en microondas, la solución con el material es lavada en diversas ocasiones con agua destilada para neutralizar el pH y posteriormente es secada en una estufa eléctrica a 80°C por 24h y para luego homogenizar el material recuperado en un mortero de ágata obteniendo como producto final el polvo de óxido de bismuto (Bi_2O_3).

2.2 Síntesis de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por policondensación

Polvos de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ fueron preparados por medio de un tratamiento térmico de Melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) en un horno eléctrico a 550°C por 4.5 horas. Este proceso para la formación de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ es conocido en la literatura como policondensación, donde los grupos aminos de la melamina forman los anillos de triazina, los cuales forman la estructura bidimensional de tri-s-triazina por medio de aminas ternarias (figura 10).

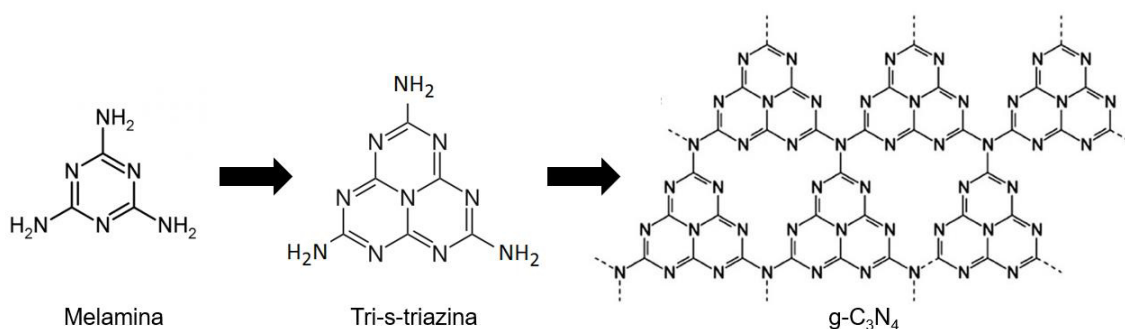


Figura 10.- Policondensación de la melamina a $\text{g-C}_3\text{N}_4$

2.3 Tratamiento de compuesto g-C₃N₄/Bi₂O₃

Se mezclaron los semiconductores correspondientes para formar el compuesto de g-C₃N₄/Bi₂O₃ a las siguientes relaciones en peso: 20/80, 50/50 y 80/20. Primero se mezclaron ambos materiales en un mortero de ágata durante 10 minutos hasta lograr obtener una mezcla homogénea, posteriormente se da el tratamiento que le corresponda: en el caso de aplicar un tratamiento de microondas se suspende el material con 50 ml de agua destilada en un recipiente de teflón con agitador y se coloca en el microondas (marca Mars 6) a 150W por 60 minutos; mientras que en el caso de un tratamiento con sonda de ultrasonido, se suspende el material en 60 ml de agua destilada en un recipiente de vidrio para exponerlo a 150W por 60 minutos en el sonotrodo, en ambos casos formando el compuesto, seguidamente se seca en parrilla a 100°C hasta secar por completo.

2.4 Caracterización de los materiales preparados.

Todos los materiales preparados fueron caracterizados para determinar sus propiedades fisicoquímicas mediante el uso de las siguientes técnicas de caracterización:

2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La estructura y formación de los compuestos fue caracterizada por la técnica de difracción de rayos-X en polvos, esto con el objetivo de comprobar las formaciones en los compuestos. Para este propósito, se utilizó un difractómetro BRUKER D8 ADVANCED X-RAY con radiación de Cu $k\alpha$ ($\lambda_{RX} = 1.5418 \text{ \AA}$), equipado con un detector Vantec de alta velocidad.

El estudio se llevó a cabo en un intervalo 2θ de 10 a 70° con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de 0.3 segundo por cada paso. El análisis se realizó colocando la muestra en un portamuestras de acero inoxidable para el Bi_2O_3 y un portamuestra de acrílico para el g- C_3N_4 y los compósitos.

2.4.1.1 Tamaño de cristalito

Para la determinación del tamaño de cristalito se llevó a cabo la ecuación de Scherrer, por medio del análisis de difracción de rayos-x de la muestra. El diámetro medio de los cristales se relaciona con el ensanchamiento de los picos de difracción por medio de la ecuación [36]:

$$d = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos\theta} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde “k” es un factor que generalmente es 0.9 también conocido como la constante de Scherrer, “ λ ” es la longitud de onda de la radiación empleada, “ θ ” es el ángulo de Bragg de la reflexión más intensa del patrón de difracción, “ β ” es

la anchura media de pico para la línea de difracción en el ángulo θ (FWHM), y finalmente “d” es el tamaño medio del cristal.

2.4.2 Análisis por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

Se determinó la energía de banda prohibida (E_g) utilizando el equipo Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV-VIS con esfera de integración.

El cálculo de la banda de energía prohibida (E_g) de los materiales fue mediante la ecuación de la energía, donde “ h ” representa la constante de Planck (6.63×10^{-34} J-s); “ c ” representa a la velocidad de la luz (3×10^8 m/s²); y “ λ ” representa a la longitud de onda a la cual absorbe el fotocatalizador, representado como [35]:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 3}$$

El cálculo del E_g fue realizado a partir de los espectros de absorbancia obtenidos del espectrofotómetro de UV-Vis en un intervalo de longitud de onda (λ) de 200 a 700 nm.

La determinación del E_g fue de la siguiente manera: se utilizó un portamuestra cilíndrico con cristal de sílice que no permite absorber la radiación de UV-VIS permitiendo que el haz interactúe directamente con la muestra sin interferencias. Se colocó el polvo a analizar en el portamuestra y se enrosca la tapa de este en cierre hermético distribuyendo adecuadamente la muestra sobre el cristal para posteriormente introducirlo al equipo y proceder al análisis por espectroscopia de

reflectancia difusa (DRS). Esta prueba es importante debido a que hoy en día se busca desarrollar materiales activados principalmente por luz visible buscando aprovechar al sol en el uso en el área de fotocatalisis

2.4.2.1 Posición de Bandas

Usando los datos de la prueba de DRS para la obtención del E_g , se obtiene la posición de bandas teórica por medio de las siguientes ecuaciones [40]:

$$E_{CB} = X - E_e - 0.5E_g \quad \text{Ecuación 4}$$

$$E_{VB} = E_{CB} - E_g \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde E_{CB} es la posición de banda de conducción, X es la electronegatividad de un semiconductor que es la media geométrica de la electronegatividad de los átomos constituyentes, E_e es la energía de los electrones libres en escala de hidrógeno, E_g es la energía de banda del semiconductor, y E_{VB} es la posición de banda de valencia.

2.4.3 Análisis por SEM de la morfología de las partículas

La caracterización de la morfología y tamaño de partículas de los compuestos preparados fue llevada a cabo mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). Para este propósito se utilizó un microscopio JEOL, modelo JSM-6490LV y un FEI Nova 200 NanoSEM, en el cual, para su análisis se usa una oblea de silicio como portamuestra con una cinta de cobre donde se coloca el material, seguidamente se retira el exceso de polvo con aire comprimido y se hace un

proceso para recubrir con oro-paladio (Au-Pd) mediante el equipo Denton Vacuum Desk IV para el estudio del material sobre la cinta de Cu.

El uso de la técnica de SEM ayuda en conocer las diferentes morfologías de los materiales preparados en este trabajo y como esta morfología pudiera influir en la aplicación de este trabajo al evaluar las propiedades fotocatalíticas de los materiales obtenidos.

2.4.4 Análisis de fisisorción por N₂

La caracterización para determinar el área superficial de los materiales preparados fue determinada mediante un analizador Japan Belsor mini II por medio del método Brunauer-Emmett-Teller (BET), en el cual se lleva a cabo la fisisorción con N₂ empleando celdas de 9 mm a 77°K, con un tiempo de desgasificación de 3 horas a 70°C.

El área superficial (métodos BET) es una propiedad importante que puede variar el resultado de un proceso fotocatalítico ya que puede ser necesaria para una velocidad de reacción significativa.

Además, mediante este tipo de análisis también fue determinado el tamaño de poro del material a partir de sus isothermas de adsorción/desorción.

2.4.5 Espectroscopía de infrarrojo.

La espectroscopía de infrarrojo nos ayuda para poder identificar trazas de contaminación en nuestro material, interferencias o identificar fases que por medio de otras técnicas como difracción de rayos x no se pueden observar; por lo que en esta situación la prueba por infrarrojo nos ayuda a identificar que un material que no se ve claro en otras pruebas, se encuentre presente en nuestro material por medio de la identificación de sus enlaces. La técnica de espectroscopía de infrarrojo (IR) es empleada para la caracterización de un material permitiéndonos identificar la presencia o ausencia de características dadas por la vibración molecular átomo-átomo en grupos moleculares específicos.

El equipo utilizado para este análisis es de la marca perkinElmer FT-IR/FIR Spectrometer Frontier, con accesorio de ATR. El análisis de la muestra fue realizado en forma de polvos mediante una corrida de 16 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} .

2.5 Evaluación fotocatalítica

2.5.1 Degradación de contaminantes emergentes

2.5.1.1 Reactor de fotocátalisis

Se utilizó un reactor tipo Batch para la evaluación fotocatalítica, debido a que nos permite mantener el material en estado de suspensión aprovechando una mayor oportunidad de contacto entre el fotocatalizador y la molécula contaminante. Además, de contar con una tapa con orificios para los muestreos y una cavidad en medio donde se posiciona la lámpara de luz visible para estimular el fotocatalizador. Adicionalmente, el reactor fotocatalítico cuenta con un sistema de enfriamiento para mantener la temperatura durante la reacción a $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ (ver figura 11).

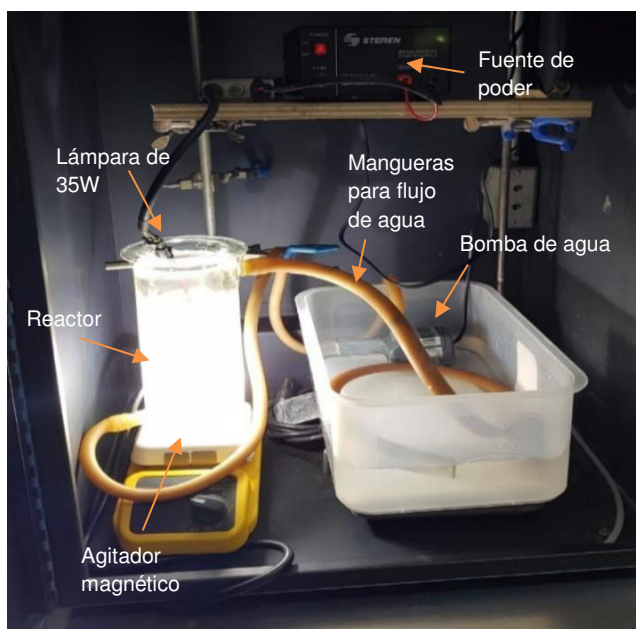


Figura 11: Reactor para degradación por fotocátalisis

2.5.1.2 Prueba fotocatalítica

Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor fotocatalítico de vidrio borosilicato con sistema de enfriamiento por agua. Se utilizó una lámpara de Xenón (Xe) de 35W como fuente de luz solar simulada. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron de la siguiente manera:

1. Se preparó una disolución de ciprofloxacina a 10 mg.L^{-1} en un matraz de aforación de 200 ml, se tomó una muestra de 4 ml en un tubo de ensaye como muestra control de la solución preparada y el resto se dispersó con 200 mg de material fotocatalítico.
2. Se dejó por una hora la solución de contaminante/fotocatalizador en agitación y oscuridad hasta alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción del semiconductor con la molécula orgánica.
3. Se tomó una muestra para posteriormente prender la lámpara de Xe de 35W y durante la prueba fotocatalítica se tomaron muestras de 4 ml en tubos de ensaye, cada 30 minutos hasta cumplir con 4 horas de reacción.
4. Las muestras tomadas fueron centrifugadas para posteriormente analizarlas mediante espectroscopia de UV-VIS en un intervalo de longitud de onda de 200 a 400 nm entre los cuales suele expresar sus bandas la ciprofloxacina como modelo de contaminante emergente.

Para complementar el seguimiento de las pruebas fotocatalíticas, se realizaron pruebas de estabilidad del material mediante pruebas de reproducibilidad y se

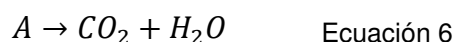
realizaron las pruebas fotocatalíticas utilizando secuestradores de carga (scavengers) para determinar la especie oxidante que participa e influye en mayor proporción en la degradación de los compuestos contaminantes en la reacción.

2.5.1.3 Determinación del Grado de Mineralización por Análisis de Carbón

Orgánico Total

La prueba de carbono orgánico total (COT) sirve para determinar la cantidad de carbono que contiene la solución por medio de muestras líquidas en función de las moléculas orgánicas presentes en las mismas.

El método de COT nos ayuda a entender las reacciones redox que llevan a la mineralización de las moléculas orgánicas a CO₂ y H₂O.



Se monitoreó el grado de mineralización del contaminante orgánico de las soluciones a pruebas de 24 horas, utilizando el analizador Shimadzu TOC-VCSH. Para ello se llevaron a cabo las pruebas fotocatalíticas en una relación de 200 mg de material en 200 ml de solución de ciprofloxacina a 20 mg.L⁻¹ para disminuir el rango de error de la prueba en el equipo.

2.5.1.4 Pruebas de reproducibilidad

Para determinar la estabilidad de los materiales y descartar procesos de corrosión se llevaron a cabo la prueba de reproducibilidad. Para esta prueba se seleccionó el material con mejores resultados fotocatalíticos. Se probó el material en ciclos sucesivos de reacciones fotocatalíticas repitiendo 4 veces las mismas condiciones de la reacción, pero con el mismo material recuperándolo entre cada una.

2.5.1.5 Scavengers

Para identificar a las especies oxidantes que intervienen en el proceso de degradación del contaminante emergente ciprofloxacina, se adicionaron diversos aditivos para bloquear a los agentes oxidantes conocidos en literatura como son los huecos (h^+), radical hidroxilo ($\cdot OH$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), superóxidos (O_2^-) [13]. Se llevó a cabo la reacción fotocatalítica como se describió anteriormente, pero adicionando los reactivos correspondientes para cada la inhibición de cada agente oxidante como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Reactivos para determinación de agentes oxidantes

Reactivo	Agente oxidante	Concentración
KI	h^+	$M_{MOX}100$
Isopropanol	$\cdot OH$	$M_{MOX}1000$
Catalasa	H_2O_2	935 unidades/L
Benzoquinona	O_2^-	$M_{MOX}1/10$

Fuente: Montalvo *et al.* 2016.

2.5.2 Pruebas de producción de hidrógeno.

2.5.2.1 Reactor de fotocatalisis

Se utiliza un reactor Pyrex de borosilicato con capacidad de 200 ml con 3 orificios largos con punta de rosca y otro en medio donde se pone su tapa atravesada con tubo de cuarzo para introducir una lámpara UV de 254nm para pruebas en rango UV (ver figura 12a). Para pruebas en rango visible, se usan lamparas de luz visible de 50W a los costados del reactor (ver figura 12b):

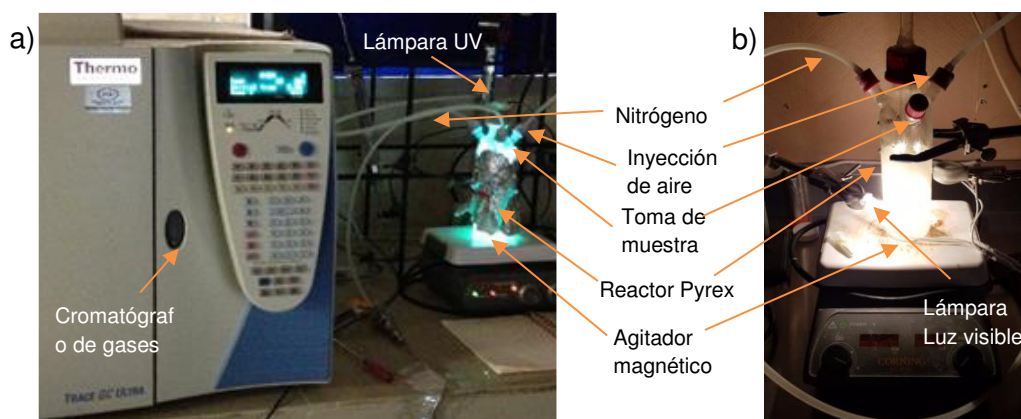


Figura 12. Reactor fotocatalítico para cromatografía de gases con: a) luz UV y b) luz visible.

2.5.2.2 Prueba fotocatalítica

Las pruebas de producción de hidrógeno fueron monitoreadas por medio de cromatografía de gases conectado al reactor fotocatalítico.

Se llevaron a cabo las pruebas en rango de luz UV y en rango de luz visible por el siguiente método:

1. Se dispersa 0.05 gr de material en 200 ml de agua desionizada en el reactor junto a un agitador magnético.
2. Se conectan las mangueras correspondientes de toma de muestra, de inyección de aire y de inyección de Nitrógeno en gas, en los orificios pequeños dejando levemente abierto el tapón correspondiente a la inyección de Nitrógeno en gas.
3. Se utilizó el programa Cromquest para realizar las muestras por medio del cromatógrafo de gases marca Thermo Scientific Trace GC Ultra, comenzando con la toma de la línea base purgando la solución del reactor con Nitrógeno.
4. Una vez establecida la línea base se cierra la llave de Nitrógeno y se cierra herméticamente al reactor para seguidamente prender la lámpara.
5. De acuerdo con el rango de luz deseado se emplea una lámpara de radiación de luz UV de 254 nm para pruebas en luz ultravioleta o se emplea dos lámparas de luz visible en led de 5W para pruebas en luz visible.
6. Las pruebas se llevan a cabo con dos muestreos de 3 minutos cada 30 minutos por 3 horas.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Síntesis de materiales

3.1.1 Síntesis de Bi_2O_3 vía precipitación asistida por ultrasonido y microondas.

El Bi_2O_3 se sintetizó vía precipitación asistida por ultrasonido a y microondas por una hora, respectivamente. En ambos casos se logró obtener la fase monoclinica (α) del Bi_2O_3 de forma exitosa sin necesidad de aplicar para su obtención un posterior tratamiento térmico. Los polvos de Bi_2O_3 obtenidos presentaron un color amarillo pálido.

3.1.2 Síntesis de g- C_3N_4 por policondensación.

El g- C_3N_4 fue obtenido exitosamente por método de policondensación a 550°C por 4.5 horas, obteniendo como producto un material de color amarillo pálido.

3.1.3 Tratamiento de compósitos de g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$

A partir del g- C_3N_4 a partir de policondensación y Bi_2O_3 por precipitación asistida por ultrasonido y microondas, se obtuvieron los compósitos de g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ con concentraciones 20/80, 50/50 y 80/20 por medio del tratamiento a una hora por ultrasonido y por microondas, respectivamente. Los polvos de los compósitos obtenidos presentaron como producto un color amarillo pálido.

En la tabla 2 se puede observar las relaciones con nomenclatura que se usarán a lo largo de este trabajo:

Tabla 2.- Relación de nomenclatura con compósitos.

Materiales base		Tratamiento del compósito	Relación experimental	Compósito	Nomenclatura en el trabajo
g-C ₃ N ₄	Bi ₂ O ₃ por precipitación asistida por ultrasonido	Ultrasonido	20/80	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ US (US 20/80)	CBUU20/80
			50/50	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ US (US 50/50)	CBUU50/50
			80/20	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ US (US 80/20)	CBUU80/20
	Bi ₂ O ₃ por precipitación asistida por microondas		20/80	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ MW (US 20/80)	CBMU20/80
			50/50	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ MW (US 50/50)	CBMU50/50
			80/20	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ MW (US 80/20)	CBMU80/20
	Bi ₂ O ₃ por precipitación asistida por ultrasonido	Microondas	20/80	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ US (MW 20/80)	CBUM20/80
			50/50	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ US (MW 50/50)	CBUM50/50
			80/20	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ US (MW 80/20)	CBUM80/20
	Bi ₂ O ₃ por precipitación asistida por microondas		20/80	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ MW (MW 20/80)	CBMM20/80
			50/50	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ MW (MW 50/50)	CBMM50/50
			80/20	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ MW (MW 80/20)	CBMM80/20

3.2 Caracterización

3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

El Bi_2O_3 fue satisfactoriamente obtenido vía precipitación asistida por ultrasonido (Bi_2O_3 US) y microondas (Bi_2O_3 MW) de forma directa sin posteriores tratamientos térmicos. La estructura cristalina del Bi_2O_3 fue corroborada por DRX, cristalizando en su fase monoclinica de acuerdo con la tarjeta de JCPDS 01-071-0465 (ver figuras 13 y 14). El g- C_3N_4 fue obtenido por un proceso de policondensación, corroborando su fase de acuerdo con lo reportado en literatura [18] como se observan en los gráficos de las figuras 13 y 14.

Los compósitos fueron obtenidos variando el Bi_2O_3 obtenido asistido por ultrasonido y microondas, y g- C_3N_4 en la relación de los materiales (g- C_3N_4 : Bi_2O_3) a 20:80, 50:50 y 80:20 preparando los compósitos mediante un tratamiento por ultrasonido, lo cual fue corroborado por DRX. En la figura 13 se pudo observar que la línea de difracción en un ángulo de $2\theta=26.5^\circ$ es la principal del g- C_3N_4 , la cual se traslapa con el plano principal del Bi_2O_3 , lo que impide corroborar la presencia del nitruro de carbono durante la formación de los compósitos. Por lo tanto, es necesario el uso de técnicas complementarias para verificar la presencia de g- C_3N_4 en la formación de los compósitos tratados por ultrasonido.

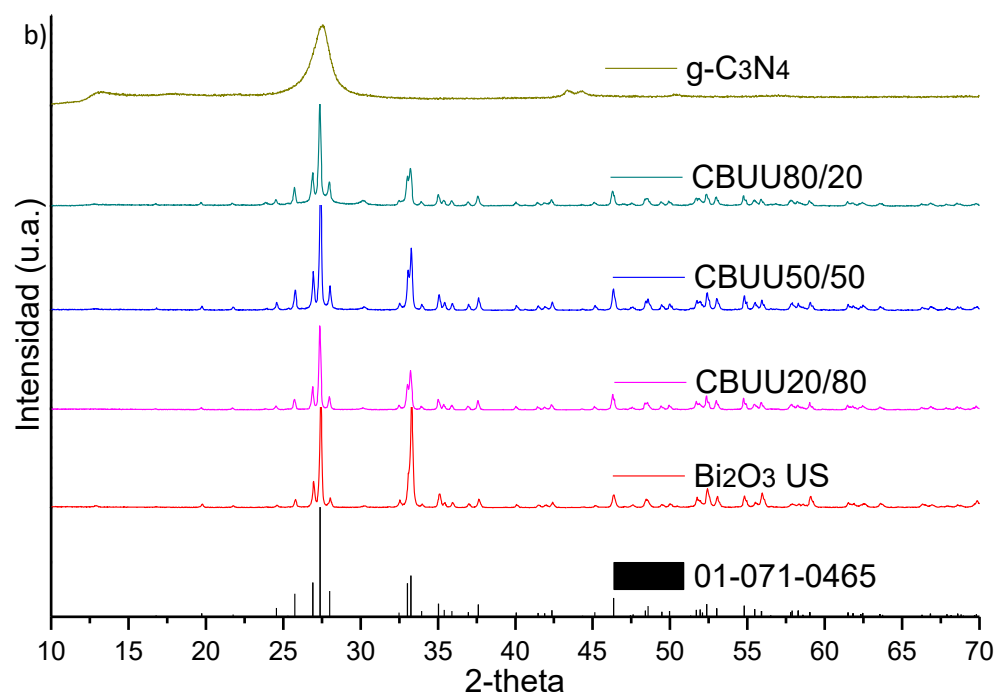
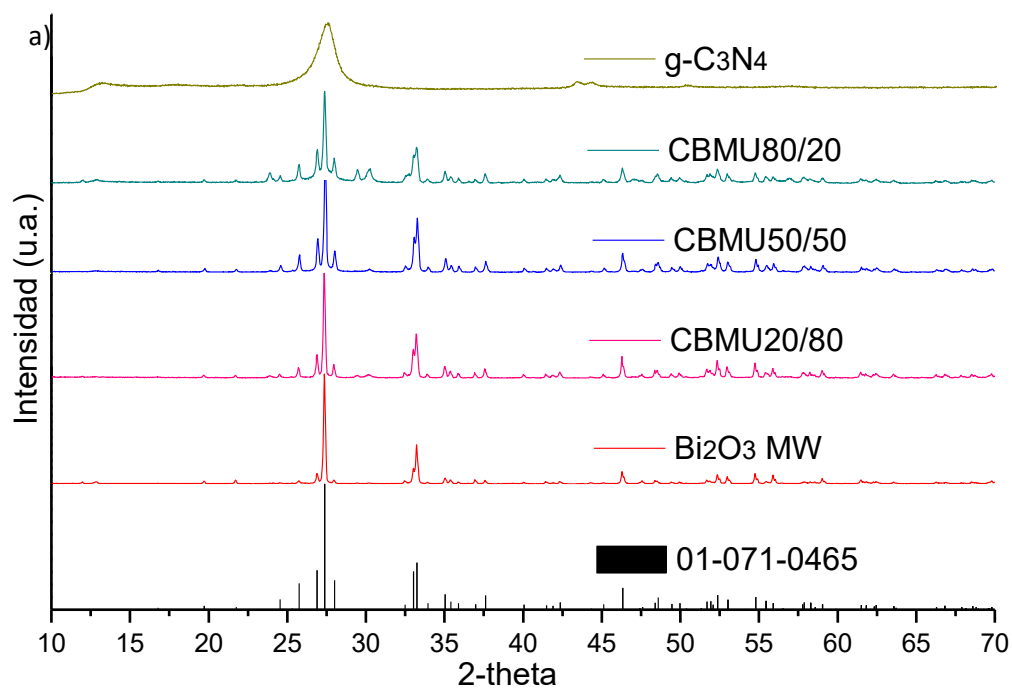
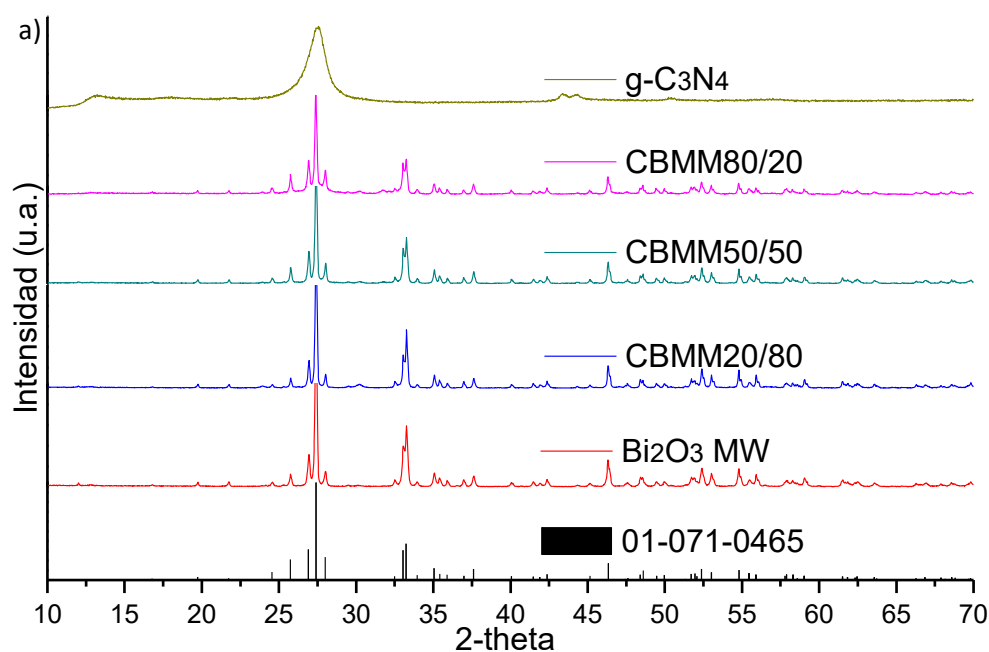


Figura 13.- Patrón de difracción de los materiales preparados. a) Compósitos tratados con ultrasonido a partir de Bi₂O₃ tratado con microondas y g-C₃N₄. b) Compósitos tratados con ultrasonido a partir de Bi₂O₃ tratado con ultrasonido y g-C₃N₄.

Los compósitos fueron obtenidos variando el Bi_2O_3 obtenido asistido por ultrasonido y microondas, y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en la relación de los materiales ($\text{g-C}_3\text{N}_4:\text{Bi}_2\text{O}_3$) a 20:80, 50:50 y 80:20 preparando los compósitos mediante un tratamiento por microondas, lo cual fue corroborado por DRX. En la figura 14 se pudo observar que la línea de difracción en un ángulo de $2\theta=26.5^\circ$ es la principal del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, la cual se traslapa con el plano principal del Bi_2O_3 , lo que impide corroborar la presencia del nitruro de carbono durante la formación de los compósitos. Por lo tanto, es necesario el uso de técnicas complementarias para verificar la presencia de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en la formación de los compósitos tratados por microondas.



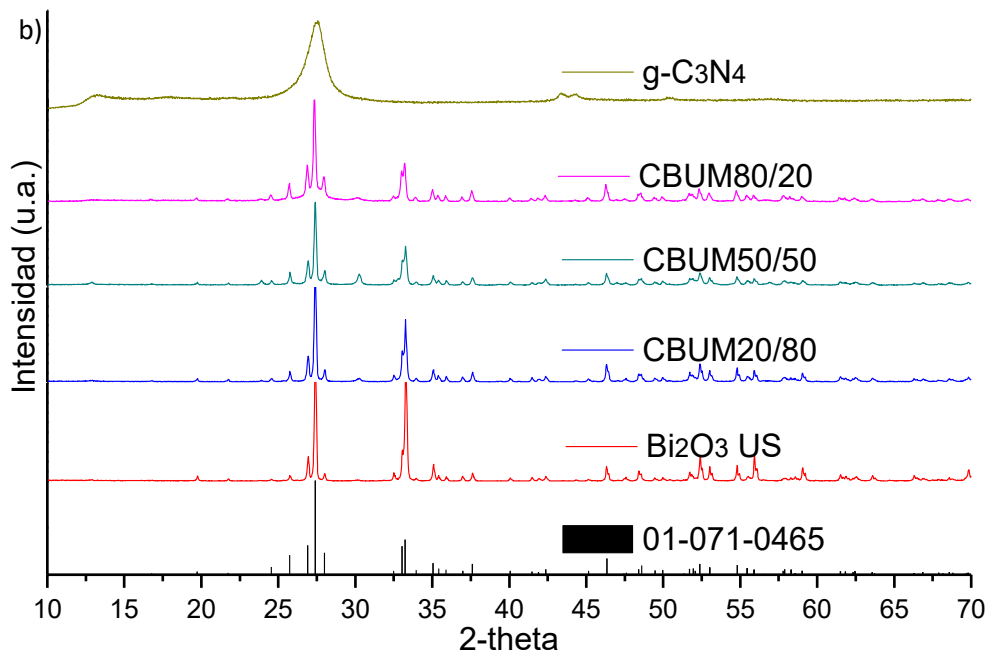


Figura 14.- Patrón de difracción de los materiales preparados. a) Compósitos tratados con microondas a partir de Bi_2O_3 tratado con microondas y $\text{g-C}_3\text{N}_4$. b) Compósitos tratados con microondas a partir de Bi_2O_3 tratado con ultrasonido y $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

3.2.1.1 Tamaño de Cristalito

Por otro lado, mediante el uso de los patrones de difracción fue obtenido el tamaño de cristalito y la deformación de la red de los diferentes materiales preparados por medio de la ecuación de sherrer y de la ecuación de deformación de la red cristalina. En la tabla 3 se muestra a los materiales puros donde el material de mayor cristalinidad es el $\text{g-C}_3\text{N}_4$, seguido del Bi_2O_3 tratado por microondas y finalmente Bi_2O_3 tratado por ultrasonido.

Tabla 3.- Tablas comparativas de tamaño de cristalito y lattice strain de materiales puros.

	Tamaño de cristalito (nm)	Lattice strain (%)
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{MW}$	62	0.235
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{US}$	17	2.252
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	127	0.265

En la tabla 4 se pueden observar a los compósitos tratado por ultrasonido. En función de estos resultados se pudo observar que entre los compósitos tratados por ultrasonido, CBMU50/50 (tabla 4a) y CBUU50/50 (tabla 4b), son los que mostraron un mayor tamaño de cristalito y la menor deformación de la red, lo cual nos indica de forma indirecta que estas muestras son las que presentan la mayor cristalinidad.

Tabla 4.- Tablas comparativas de tamaño de cristalito y lattice strain de compósitos tratados por ultrasonido.

a)	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ MW (US)	Tamaño de cristalito (nm)	Lattice strain (%)	b)	g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ US (US)	Tamaño de cristalito (nm)	Lattice strain (%)
	CBMU50/50	128	0.242		CBUU50/50	130	0.252
	CBMU80/20	112	0.283		CBUU80/20	118	0.267
	CBMU20/80	128	0.254		CBUU20/80	123	0.256

Para confirmar esto fue realizado un aumento del plano de mayor intensidad 2θ=26.5° del patrón de DRX de estos compuestos, lo cual claramente se observa que son los que muestran la mayor intensidad, (ver figura 15).

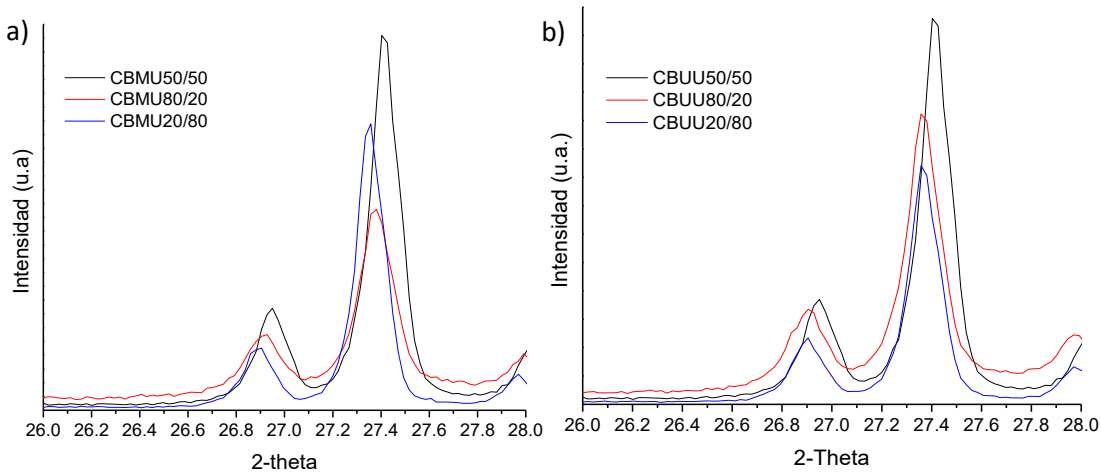


Figura 15.- Zoom de difractogramas de los picos característicos de los compósitos tratados por ultrasonido a partir de g-C₃N₄ con a) Bi₂O₃ tratado con microondas b) Bi₂O₃ tratado con ultrasonido.

Por otro lado en la tabla 5 se muestra a los compósitos tratados por microondas donde el compósito CBMM50/50 (tabla 5a), así como, CBUM20/80 (tabla 5b), mostraron un mayor tamaño de cristalito y la menor deformación de la red, lo cual nos indica de forma indirecta que estas muestras son las que presentan la mayor cristalinidad.

Tabla 5.- Tablas comparativas de tamaño de cristalito y lattice strain de compósitos tratados por microondas.

a) g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ MW (MW)	Tamaño de cristalito (nm)	Lattice strain (%)	b) g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ O ₃ US (MW)	Tamaño de cristalito (nm)	Lattice strain (%)
CBMM50/50	145	0.234	CBUM50/50	123	0.263
CBMM80/20	133	0.244	CBUM80/20	113	0.273
CBMM20/80	140	0.233	CBUM20/80	135	0.240

Para confirmar esto también fue realizado un aumento del plano de mayor intensidad $2\theta=26.5^\circ$ del patrón de DRX de estos compuestos, lo cual claramente se observa que son los que muestran la mayor intensidad, (ver figura 16).

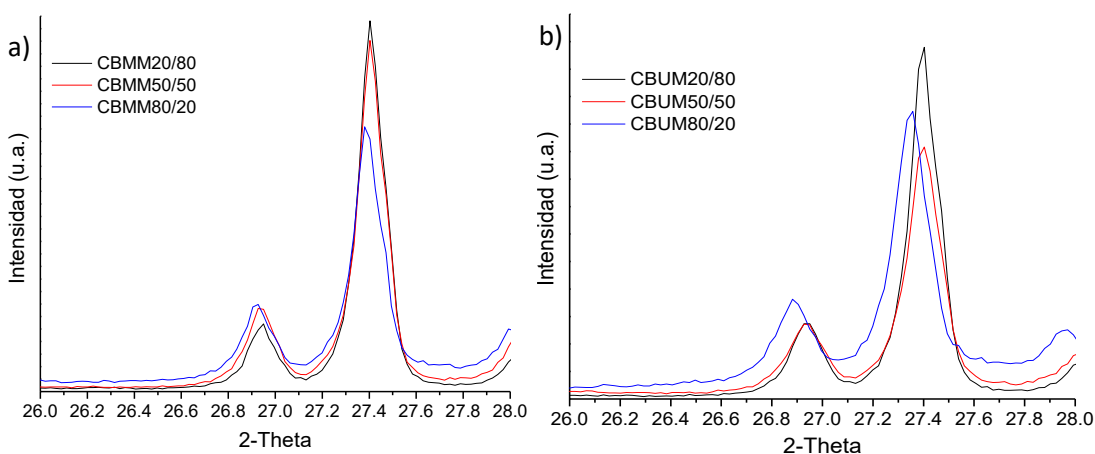


Figura 16.- Zoom de difractogramas de los picos característicos de los compósitos tratados por microondas a partir de g-C₃N₄ con a) Bi₂O₃ tratado con microondas b) Bi₂O₃ tratado con ultrasonido.

Por lo anterior, se puede resaltar que la cristalinidad mostrada en la tabla 2 así como el zoom del pico característico de cada material en el difractograma corrobora que los materiales con mayor cristalinidad en compósitos por ultrasonido fue CBUU50/50 y por microondas fue CBMM50/50.

3.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Este análisis de espectroscopia de infrarrojo fue utilizado para corroborar la presencia del g-C₃N₄ en la preparación de los compósitos obtenidos por un tratamiento por ultrasonido y microondas como se observa en la figura 17 y 18, respectivamente.

En la figura 17 se puede observar la presencia de las bandas de los grupos triazina a los 801 cm⁻¹ y las bandas de los heterociclos C-N encontradas entre 1200-1600 cm⁻¹ tanto en 17a y 17b, lo cual nos corrobora la presencia del g-C₃N₄ en los compósitos obtenidos por tratamiento con ultrasonido a las diferentes relaciones experimentales de 20:80, 50:50 y 80:20 (g-C₃N₄:Bi₂O₃).

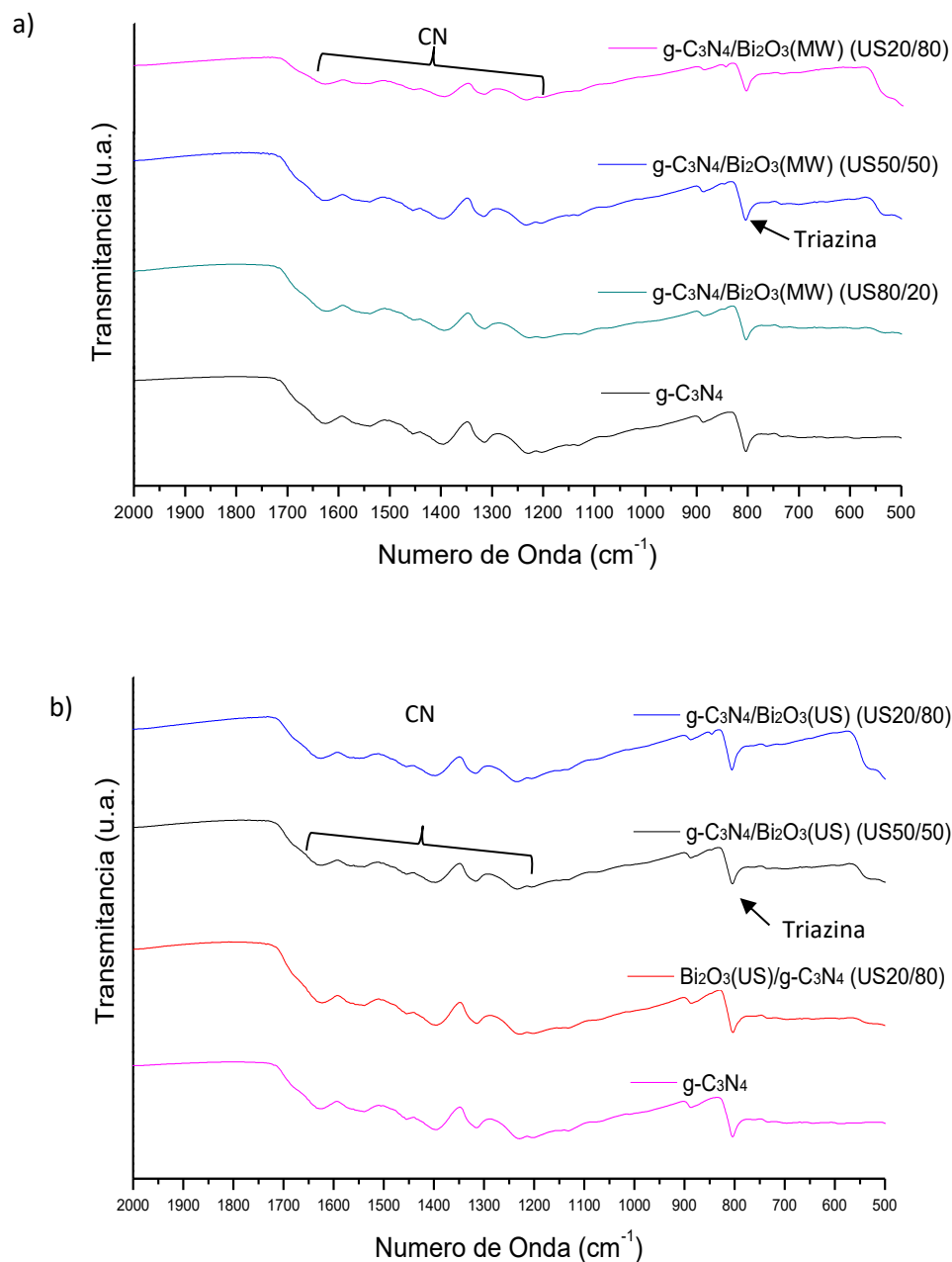


Figura 17.- Espectroscopia de infrarrojo de materiales preparados por ultrasonido
a) A partir de Bi_2O_3 tratado por microondas. b) A partir de Bi_2O_3 tratado por ultrasonido

En la figura 18 también se puede observar la presencia de las bandas de los grupos triazina a los 801 cm^{-1} y las bandas de los heterociclos C-N encontradas

entre 1200-1600 cm^{-1} tanto en 18a como en 18b, lo cual nos corrobora la presencia del g- C_3N_4 en los compósitos obtenidos por tratamiento de microondas a las diferentes relaciones de 20:80, 50:50 y 80:20 (g- C_3N_4 : Bi_2O_3).

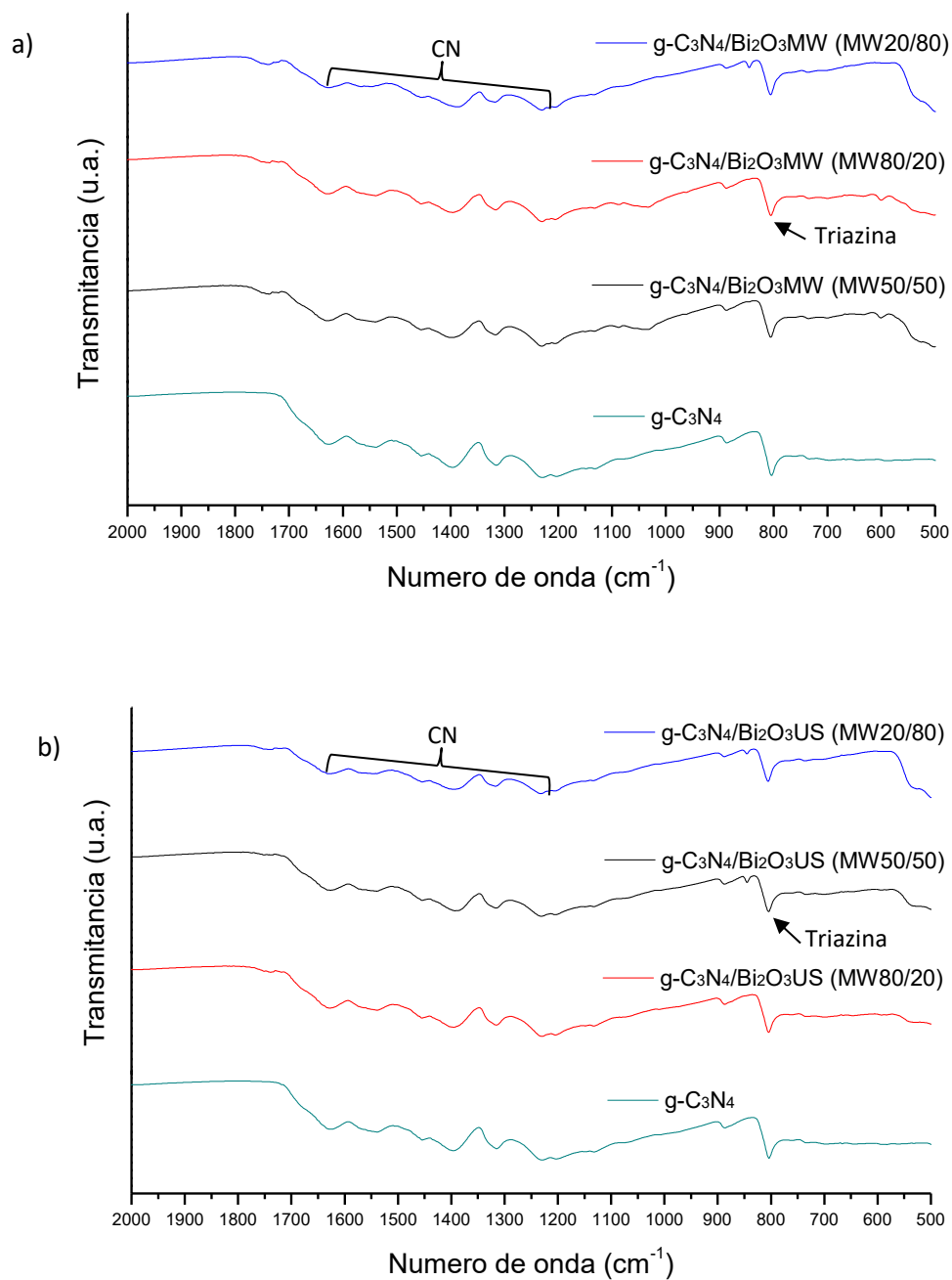


Figura 18.- Espectroscopia de infrarrojo de materiales preparados por microondas
a) A partir de Bi $_2$ O $_3$ tratado por microondas. b) A partir de Bi $_2$ O $_3$ tratado por ultrasonido

En función de estos resultados se pudo corroborar que en los compósitos por ultrasonido y microondas se identificó la presencia de g-C₃N₄ en sus diferentes relaciones experimentales.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis por la técnica de SEM muestra las imágenes del Bi₂O₃ tratado por microondas presentando una morfología en forma de espigas grandes por encima de los 5 μm de largo (figura 19a), mientras que el Bi₂O₃ asistido por ultrasonido tiene una morfología de forma de barras más pequeñas de alrededor de 5 μm, pero con un grosor más grande por encima de 1 μm a comparación del tratado por microondas (figura 19b). En la figura 19c se muestra la morfología del g-C₃N₄, la cual fue en forma de escamas u hojuelas.

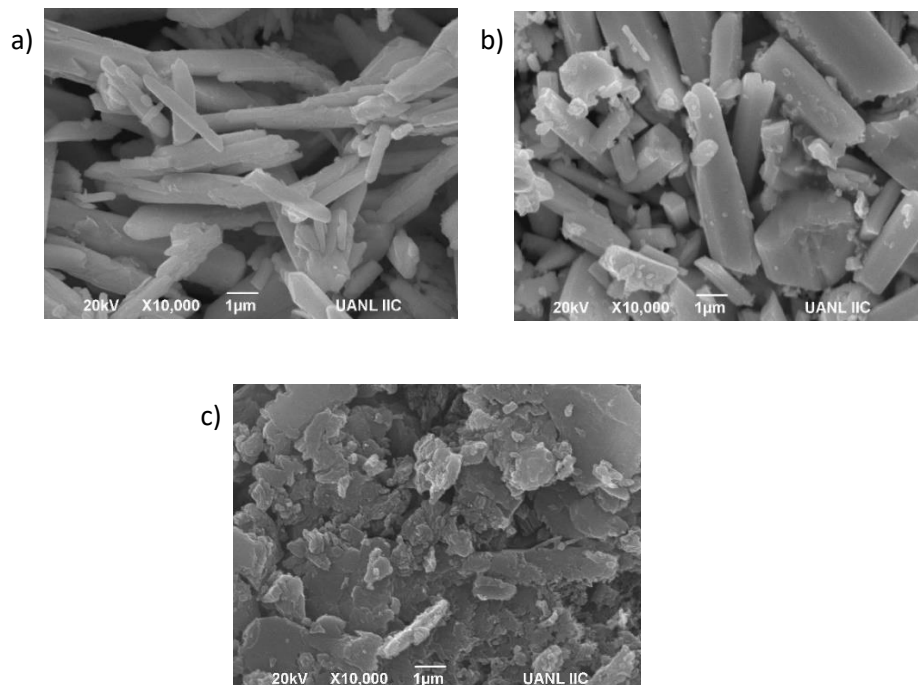
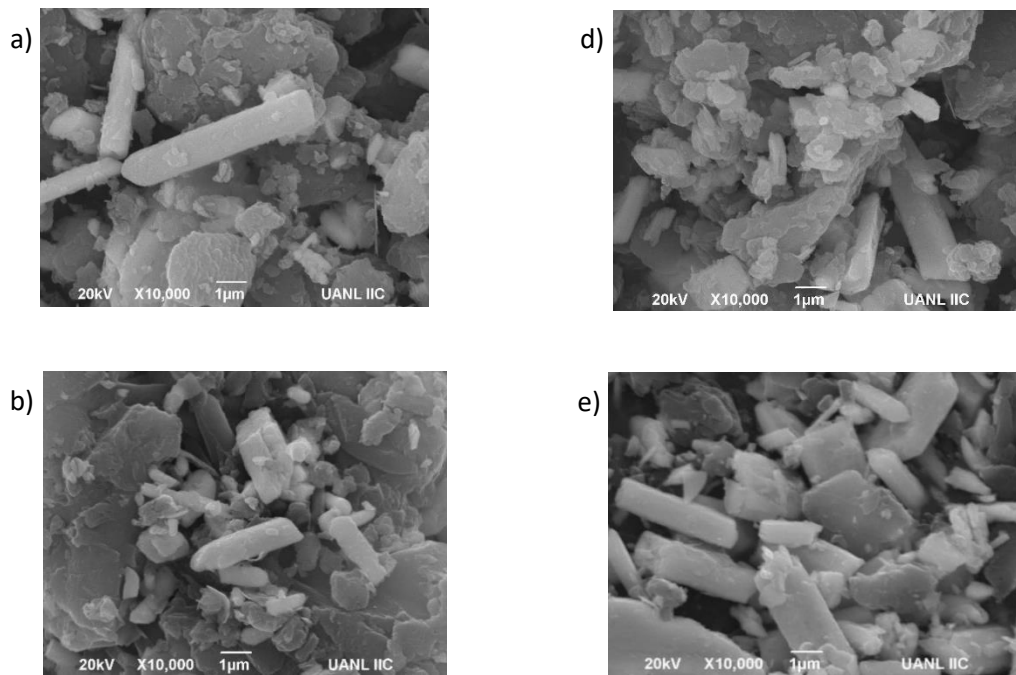


Figura 19.- Imágenes de SEM de: a) Bi₂O₃ tratado por microondas. b) Bi₂O₃ tratado por ultrasonido
c) g-C₃N₄

La figura 20 muestra la morfología de los materiales compósitos tratados por medio de ultrasonido donde se puede observar que cada uno de ellos mantiene estable sus propiedades físicas en cuanto a la morfología. El g-C₃N₄ con su forma de hojuela interaccionando con las espigas grandes y largas definidas del Bi₂O₃ tratado por microondas o las barras cortas y anchas del Bi₂O₃ tratado por ultrasonido, según sea el caso. Mediante el tratamiento asistido por ultrasonido para la obtención de los compósitos permitió una unión de los materiales más homogénea mejorando la interacción entre las partículas de cada material en el compuesto (figura 20).



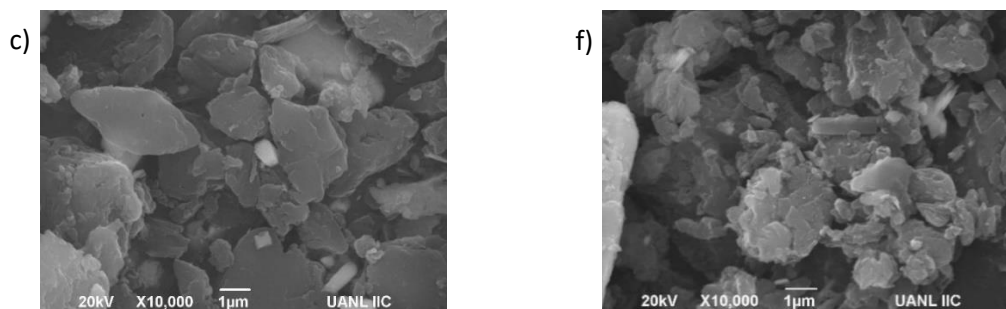
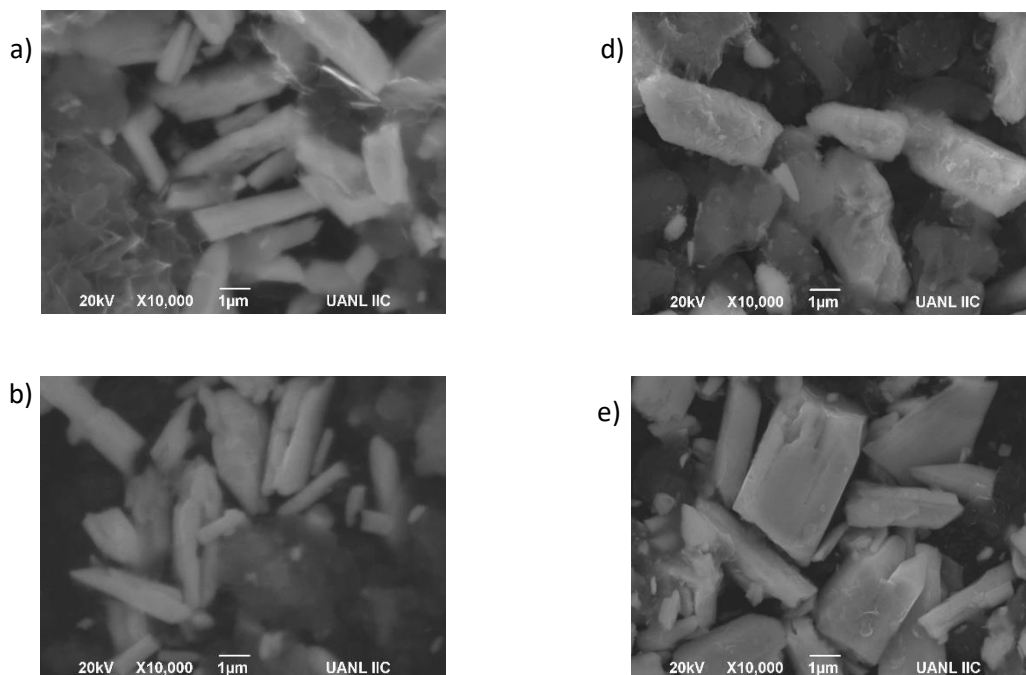


Figura 20.- Imágenes de SEM de a) CBMU50/50 b) CBMU20/80 c) CBMU80/20 d) CBUU50/50 e) CBUU20/80 f) CBUU80/20

La figura 21 nos muestra la morfología de los materiales compósitos tratados por medio de microondas donde se puede observar que cada uno de ellos mantiene estable sus propiedades físicas en cuanto a la morfología. Sin embargo, no se obtuvo una adecuada distribución mediante el tratamiento por microondas, lo cual podría disminuir la interacción y sinergia de los materiales al formar el compósito.



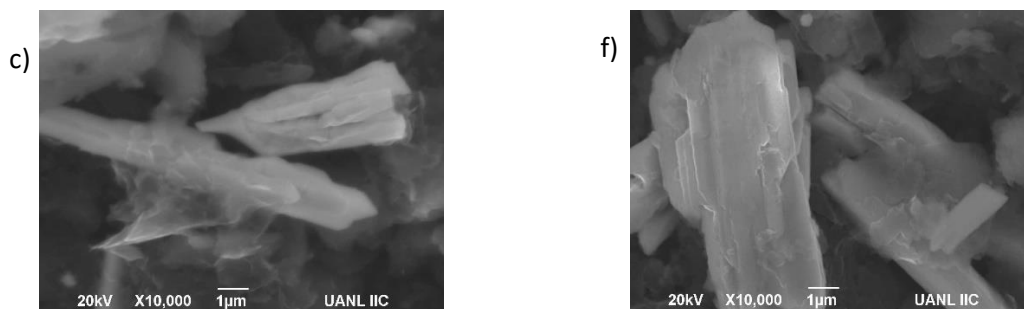


Figura 21.- Imágenes de SEM de a) CBMM50/50 b) CBMM20/80 c) CBMM80/20 d) CBUM50/50 e) CBUM20/80 f) CBUM80/20

Por lo anterior se puede resumir que se espera una mejor actividad en los compósitos por ultrasonido debido a que presentan una morfología más definida y una probable distribución más homogénea.

3.2.4 Análisis por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

La determinación del E_g fue mediante el uso de la ecuación de la energía a partir de los espectros de absorción de reflectancia difusa por espectroscopia UV-Vis.

En la figura 22 se muestran los espectros de UV-Vis de los materiales de Bi_2O_3 tratado por ultrasonido, Bi_2O_3 tratado por microondas y $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

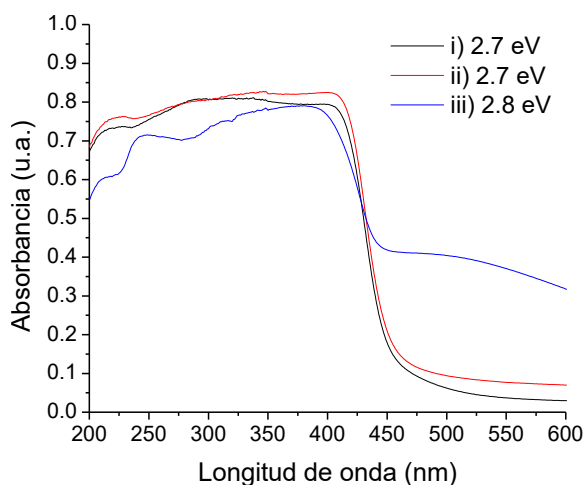


Figura 22.- Espectro de absorción UV-Vis de i) $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{MW})$ ii) $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{US})$ iii) $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Mediante el uso de los espectros obtenidos de UV-Vis de los materiales puros, se determinó la longitud de onda de máxima absorción de cada espectro de absorción y para obtener el E_g , los datos obtenidos fueron aplicados a la ecuación 2 de la sección 2.4.2, como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6.- Longitud de onda y E_g de los materiales puros.

Material	Longitud de onda (nm)	E_g (eV)
Bi_2O_3 US	454	2.7
Bi_2O_3 MW	454	2.7
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	440	2.8

Lo anterior indica que los materiales pueden presentar actividad fotocatalítica en rango de luz visible, tal como se estimaba por la coloración amarillo verdoso y en función de lo reportado en literatura [17].

En la figura 23 se muestran los espectros de UV-Vis de los compósitos tratados con ultrasonido.

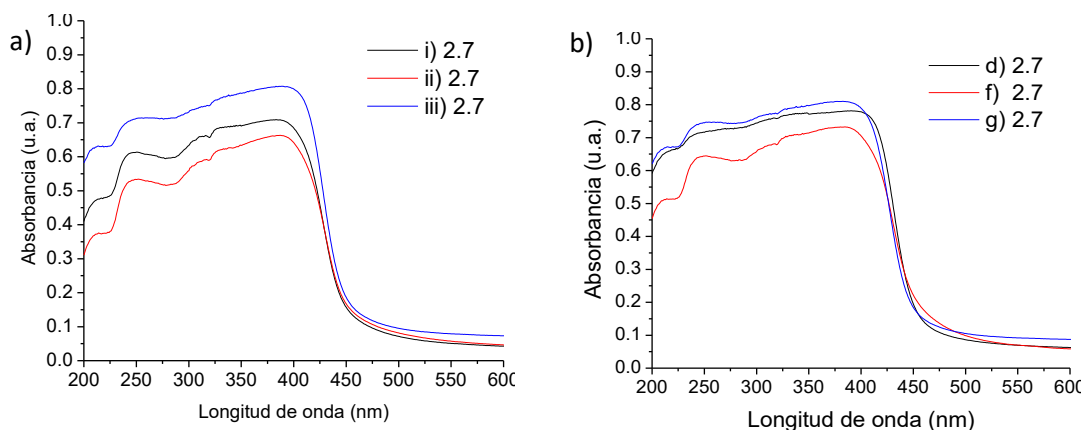


Figura 23.- Espectro de absorción UV-Vis de a) Compósitos tratados por ultrasonido a partir de Bi_2O_3 tratado por microondas: i) CBMU50/50 ii) CBMU80/20 iii) CBMU20/80 b) Compósitos tratados por ultrasonido a partir de Bi_2O_3 tratados por ultrasonido: i) CBUU50/50 ii) CBUU80/20 iii) CBUU20/80.

Mediante el uso de los espectros obtenidos de UV-Vis de los compósitos preparados por ultrasonido, se determinó la longitud de onda de máxima absorción de cada espectro de absorción y el E_g , como se muestra en la tabla 7.

Tabla 7.- Longitud de onda y E_g de los compósitos por ultrasonido.

Material	Longitud de onda (nm)	E_g (eV)
CBMU50/50	455	2.7
CBMU80/20	453	2.7
CBMU20/80	450	2.7
CBUU50/50	452	2.7
CBUU80/20	459	2.7
CBUU20/80	450	2.7

De los resultados obtenidos se obtuvo por medio de la ecuación 2 que todos los compósitos tratados por ultrasonido tienen un $E_g=2.7$ eV, manteniendo su capacidad de actividad en rango de luz visible.

En la figura 24 se pueden observar los espectros de UV-Vis de los compósitos tratados con microondas.

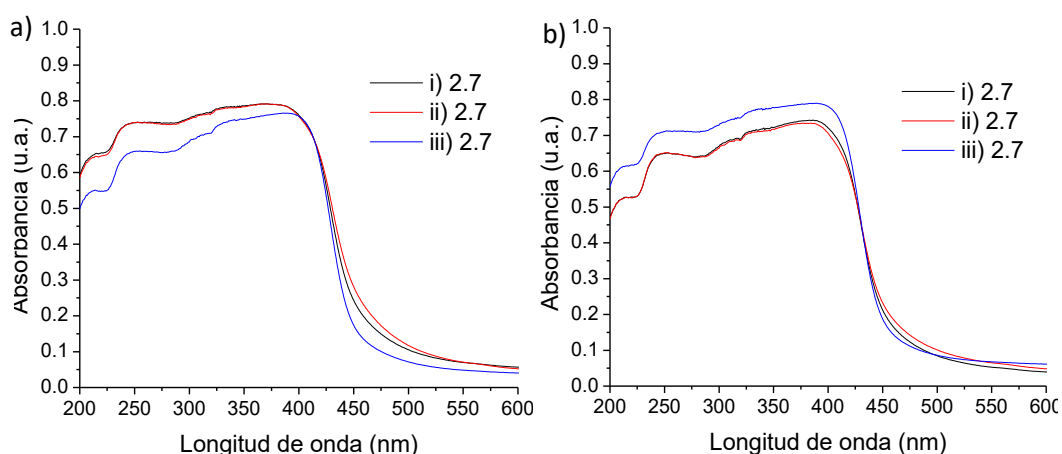


Figura 24.- Espectro de absorción UV-Vis de compósitos tratados por microondas a) a partir de Bi_2O_3 tratado por microondas: i) CBMM50/50 ii) CBMM80/20 iii) CBMM20/80 b) a partir de Bi_2O_3 tratado por ultrasonido: i) CBUM50/50 ii) CBUM80/20 iii) CBUM20/80.

Mediante el uso de los espectros obtenidos de UV-Vis de los compósitos preparados por microondas, se determinó la longitud de onda de máxima absorción de cada espectro de absorción y el E_g , como se muestra en la tabla 8.

Tabla 7.- Longitud de onda y E_g de los compósitos por microondas.

Material	Longitud de onda (nm)	E_g (eV)
CBMM50/50	458	2.7
CBMM80/20	462	2.7
CBMM20/80	451	2.7
CBUM50/50	455	2.7
CBUM80/20	458	2.7
CBUM20/80	452	2.7

De los resultados obtenidos se obtuvo por medio de la ecuación 2 que todos los compósitos tratados por ultrasonido tienen un $E_g=2.7$ eV, manteniendo su capacidad de actividad en rango de luz visible.

Por lo anterior, se puede resumir que todos los materiales compósitos tanto por ultrasonido como por microondas presentan un $E_g= 2.7$, por lo tanto, son aptos para poder activarse a luz visible.

3.2.5 Análisis de fisisorción de N_2

Mediante el análisis de fisisorción de N_2 fue posible determinar el área superficial y el tipo de porosidad de los materiales mediante la determinación de sus isotermas de adsorción/desorción.

3.2.5.1 Área Superficial

En cuanto a la determinación del área superficial se puede observar que el Bi_2O_3 asistido por microondas (figura 25a) presenta mayor área superficial que el tratado por ultrasonido (figura 25b), lo cual influye de manera directa en el área superficial de los compósitos (figura 25). El compósito de CBMU80/20 presentó la mayor área superficial como se puede observar en la figura 25a. Además, se puede observar en la figura 25 que a medida que se incrementa la cantidad de Bi_2O_3 en la preparación de los compósitos fue disminuyendo el área superficial,

esto se puede atribuir a que el Bi_2O_3 presenta una relativa baja área superficial lo cual repercute en el área de los compósitos.

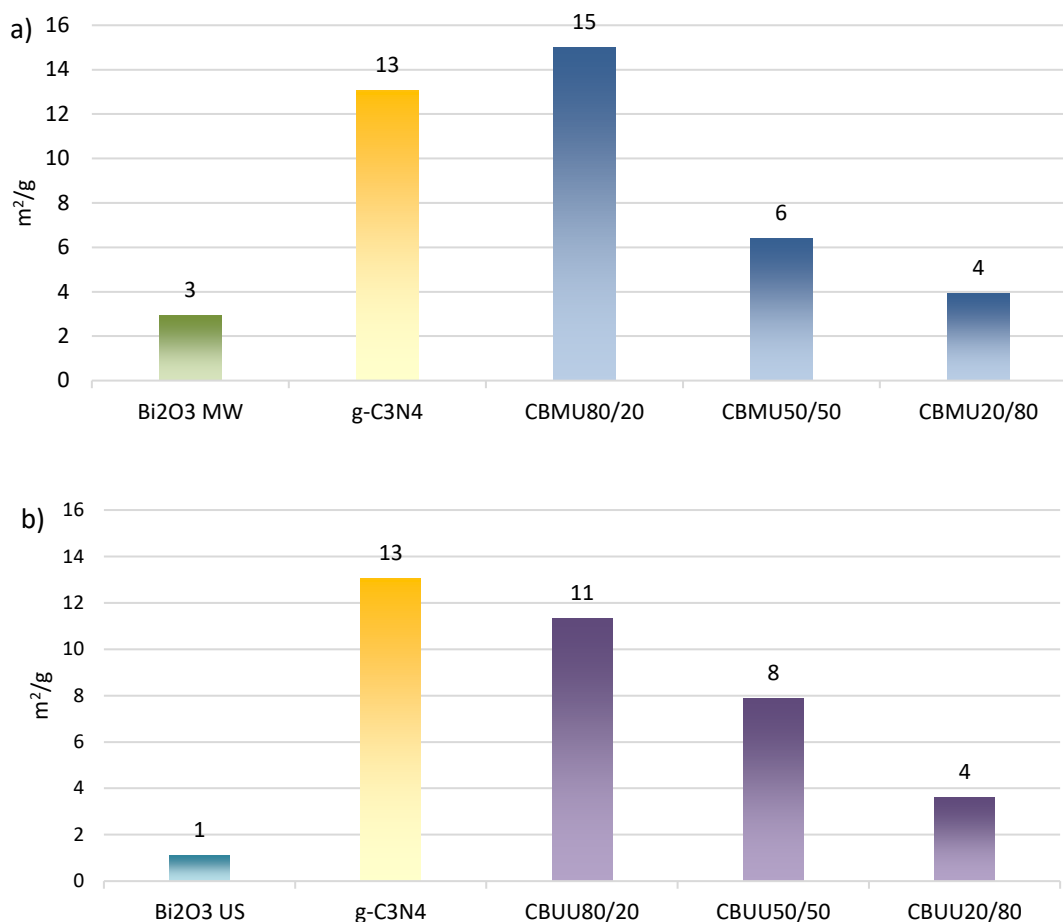


Figura 25.- Área superficial de compósitos tratados por ultrasonido a) A partir de Bi_2O_3 tratado por microondas. b) A partir de Bi_2O_3 tratado por ultrasonido

En cuanto a la determinación del área superficial se puede observar que el Bi_2O_3 asistido por microondas (figura 26a) presenta mayor área superficial que el tratado por ultrasonido (figura 26b), lo cual influye de manera directa en el área superficial de los compósitos (figura 26). Entre los compósitos tratados por microondas el CBMM80/20 presentó la mayor área superficial como se puede observar en la figura 26a. Además, se puede observar en la figura 26 que a

medida que se incrementa la cantidad de Bi_2O_3 en la preparación de los compósitos fue disminuyendo el área superficial, esto se puede atribuir a que el Bi_2O_3 presenta una relativa baja área superficial lo cual repercute en el área de los compósitos. Sin embargo, ningún compósito tratado por microondas logró una mayor área superficial que el g- C_3N_4 pudiéndose atribuir a la leve interacción de los materiales componentes del compósito y la diferencia en superficie como se corroboró con SEM.

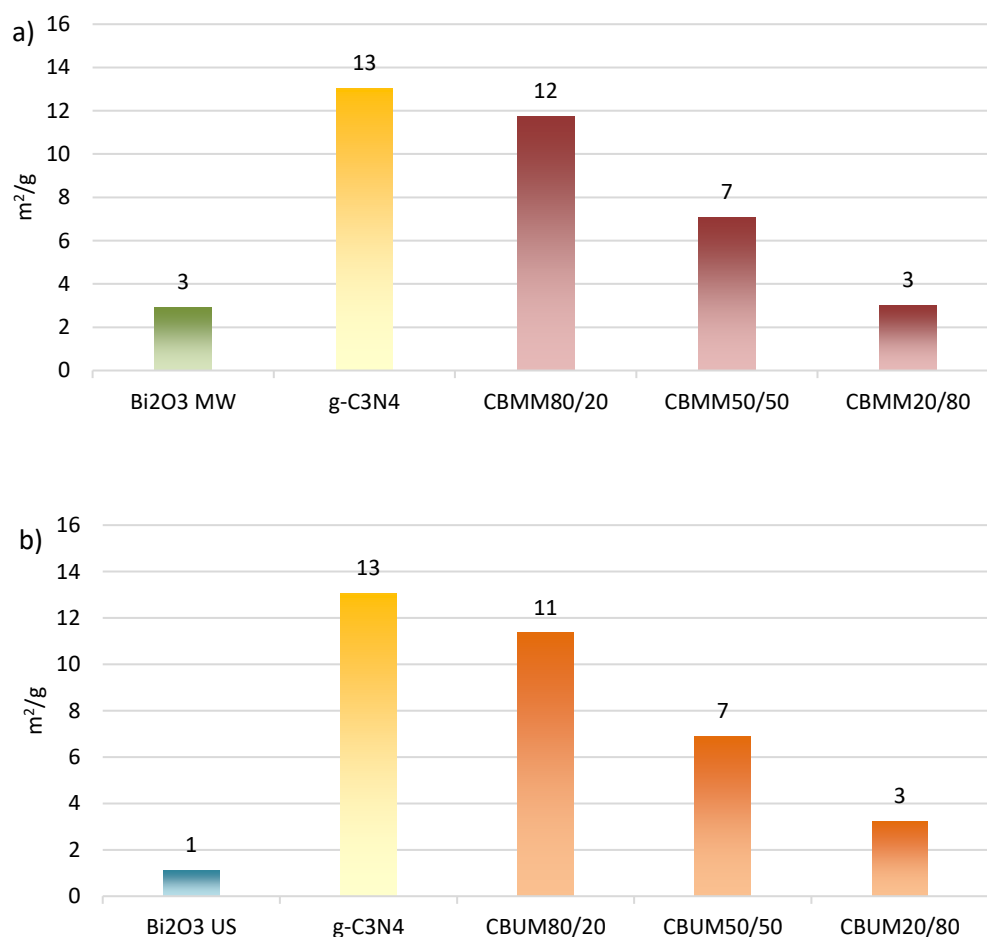


Figura 26.- Área superficial de compósitos tratados por microondas a) A partir de Bi_2O_3 tratado por microondas. b) A partir de Bi_2O_3 tratado por ultrasonido

Comparando los compósitos de la figura 25 con la figura 26 se puede observar lo anterior, a mayor g-C₃N₄, es mayor área y viceversa, a medida que se incrementa la cantidad de Bi₂O₃ en la preparación de los compósitos fue disminuyendo el área superficial, debido a la muy baja área superficial de este.

3.2.5.2 Isotermas

De acuerdo con la figura 27 donde se comparan las isotermas de los materiales puros de Bi₂O₃ por microondas y ultrasonido, así como de g-C₃N₄, se puede observar que los 3 materiales presentan una isoterma tipo III, no porosa.

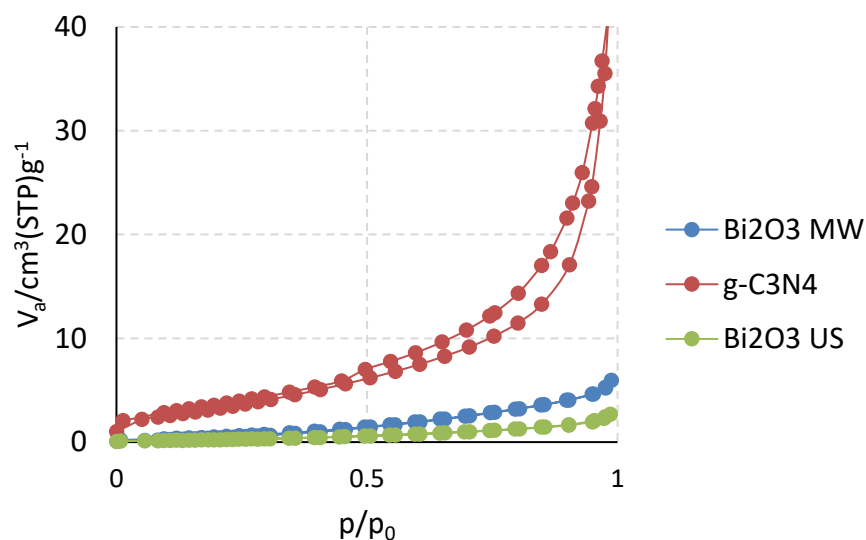


Figura 27.- Isoterma de materiales puros

En base a los resultados obtenidos mediante este análisis BET, se determinó que los compósitos tratados por ultrasonido a partir de g-C₃N₄ con Bi₂O₃ tratado por microondas (ver figura 28a) y Bi₂O₃ tratado por ultrasonido (ver figura 28b),

presentaron un isoterma del tipo III. Este tipo de isoterma es representativo de materiales no porosos (ver figura 28).

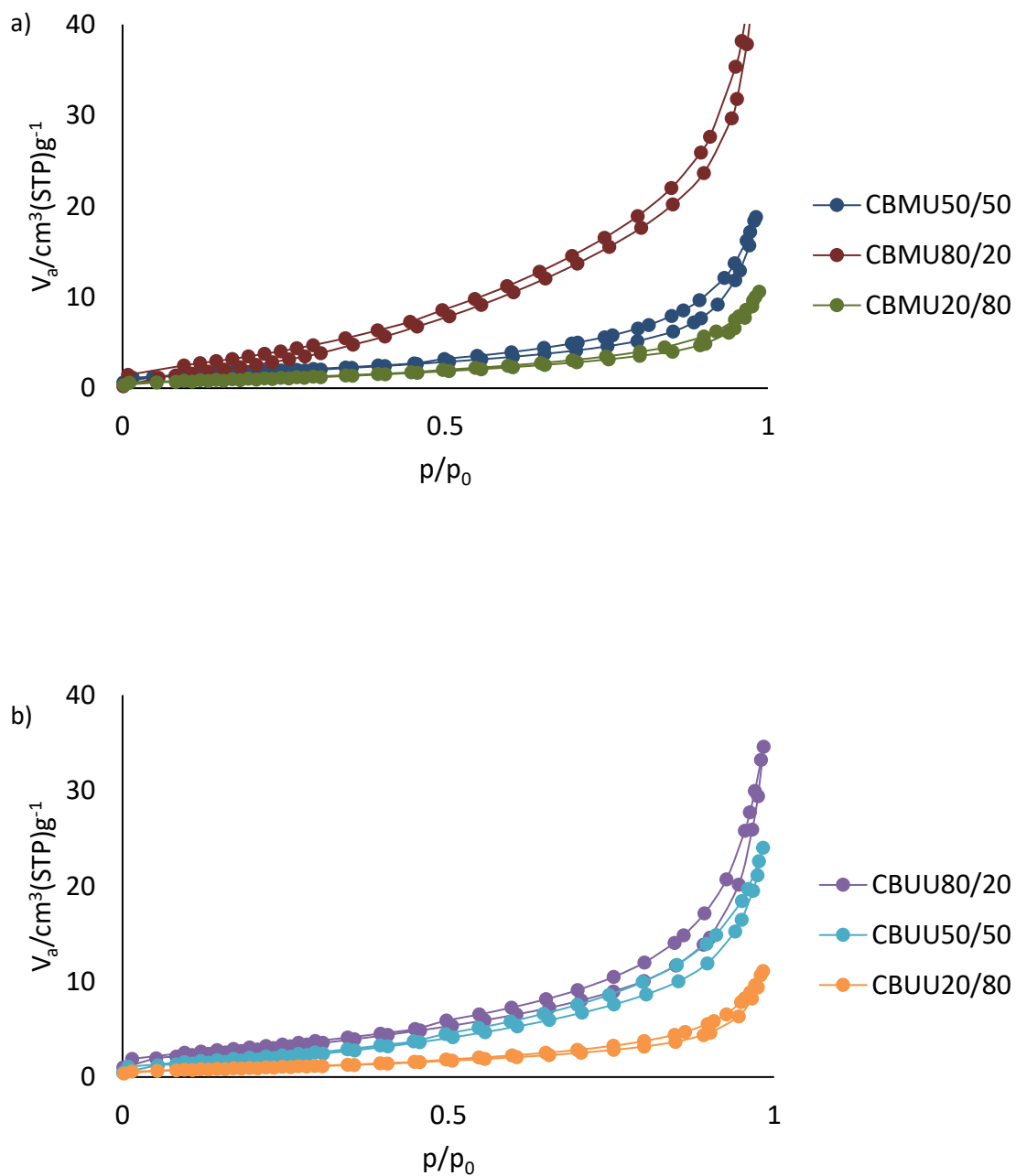


Figura 28.- Isotherma de compósitos tratados por ultrasonido a partir de g-C3N4 con a) Bi_2O_3 tratado por microondas. b) Bi_2O_3 tratado por ultrasonido.

En base a los resultados obtenidos mediante este análisis BET, también se determinó que los compósitos tratados por microondas a partir de g-C₃N₄ con Bi₂O₃ tratado por microondas (ver figura 29a) y Bi₂O₃ tratado por ultrasonido (ver figura 29b), presentaron un isoterma del tipo III. Este tipo de isoterma es representativo de materiales no porosos (ver figura 29).

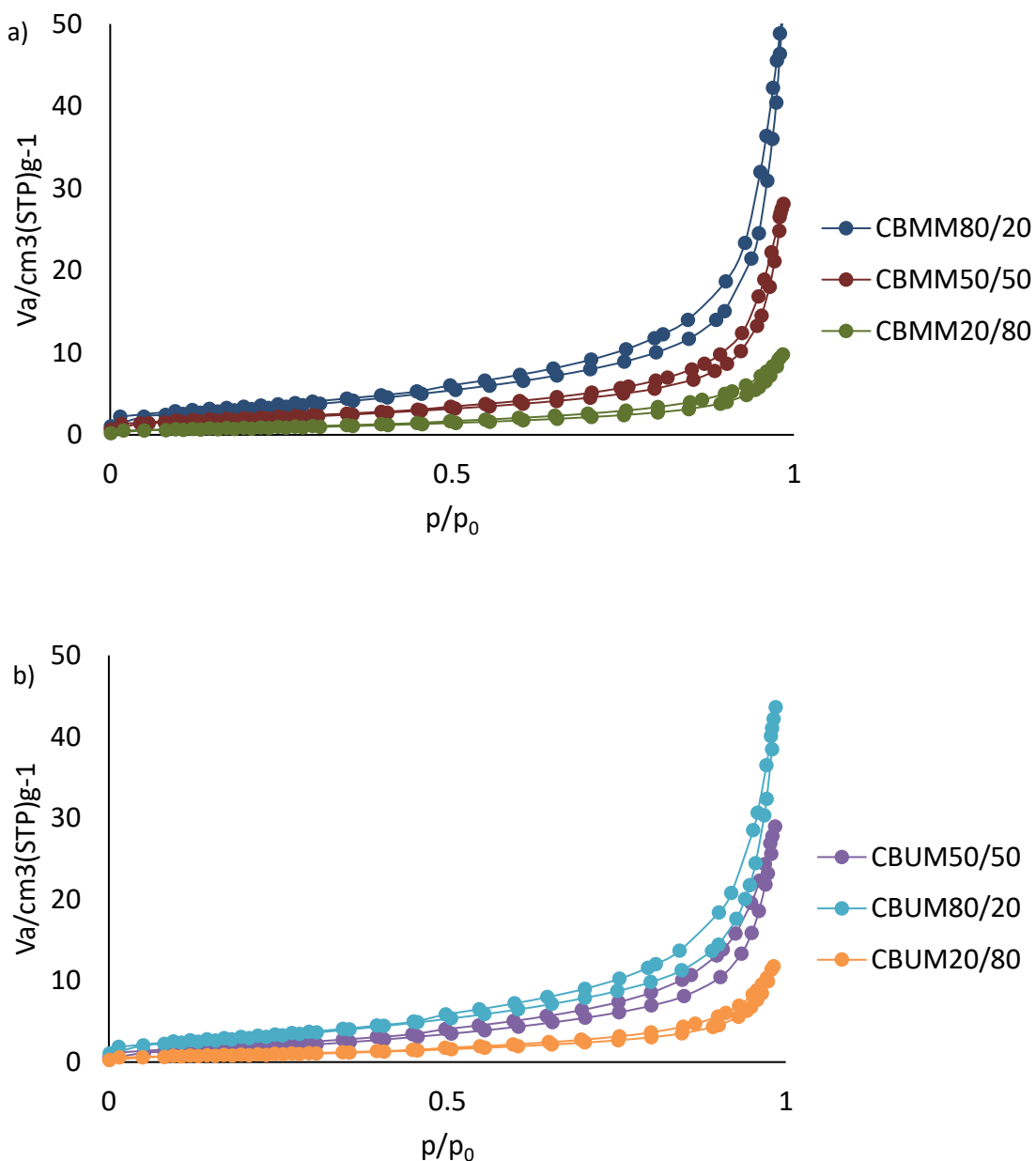


Figura 29.- Isotherma de compósitos tratados por microondas a partir de g-C₃N₄ con a) Bi₂O₃ tratado por microondas b) Bi₂O₃ tratado por ultrasonido.

Por lo anterior se puede resumir que tanto los materiales puros como los compósitos tratados por microondas y ultrasonido, son materiales no porosos al presentar el isoterma tipo III.

3.3 Pruebas fotocatalíticas para degradación de contaminantes emergentes

3.3.1 Degradación de Ciprofloxacina como contaminante emergente.

Para corroborar que en la degradación del contaminante emergente es por la activación del material a evaluar y no es una descomposición por debido a la acción de los rayos de luz irradiados, se llevó a cabo la prueba de fotólisis con la ciprofloxacina (CP) la cual fue alrededor de 17 % de degradación durante un periodo de 4 horas.

Una vez llevada a cabo la fotólisis se realizaron diversas pruebas de degradación de ciprofloxacina (CP) variando la cantidad de catalizador del Bi_2O_3 asistido por microondas, del g- C_3N_4 y de un compósito seleccionado (50, 100 y 200 mg) para encontrar la relación más adecuada para su uso en las diversas pruebas fotocatalíticas (ver figura 30).

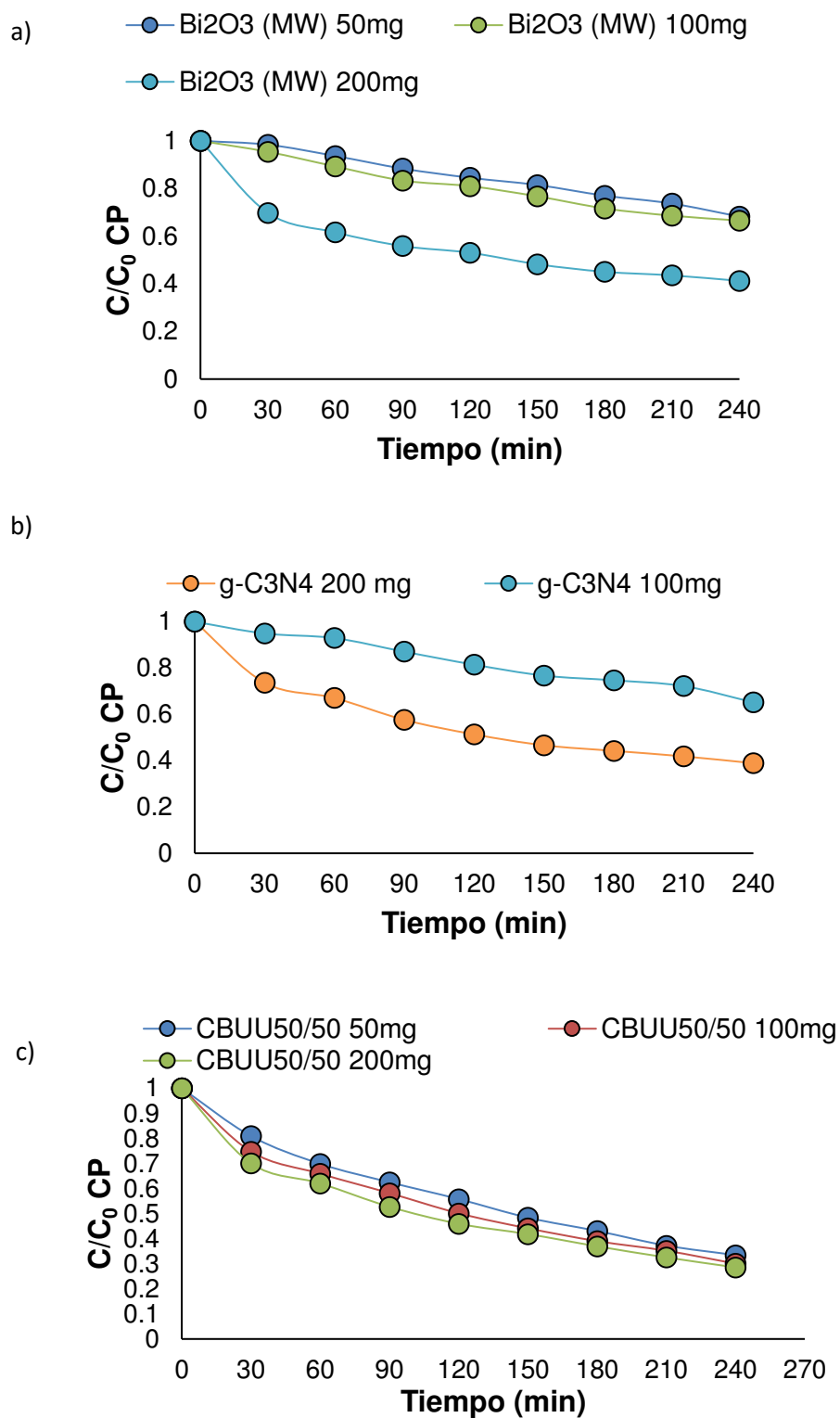


Figura 30.- Pruebas de degradación a) Bi₂O₃ tratado por microondas. b) g-C₃N₄ y c) CBUU50/50.

La figura 31 muestra las pruebas fotocatalíticas de degradación de ciprofloxacina (10mg.L^{-1}) utilizando como fotocatalizador los compósitos tratados por ultrasonido, así como sus materiales base, utilizando 200mg de compósito y 200ml de solución contaminante usando una lámpara de Xe de 35W como fuente de radiación de luz solar simulada.

El CBUU50/50 y CBMU50/50 presentaron la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de ciprofloxacina logrando degradarla alrededor de 71 % y 67 %, respectivamente. Esto se debe a que fueron las muestras que mostraron la más alta cristalinidad como fue observado en la sección 3.2.1, de acuerdo con los patrones de DRX, debido a que, a mayor cristalinidad, existen menor cantidad de defectos en el material, lo que facilita una mejor separación de cargas y por ende presenta una mejor actividad fotocatalítica [36] (ver figura 31).

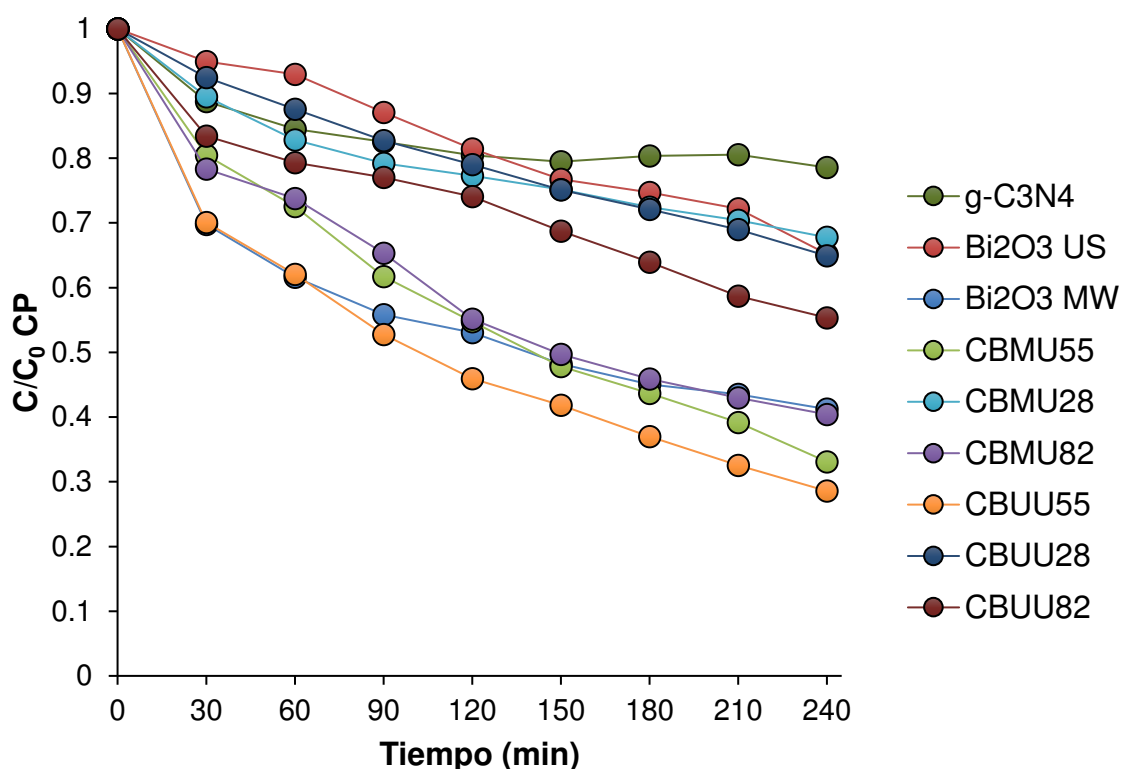


Figura 31.- Pruebas de degradación de los compósitos tratados por ultrasonido.

La figura 32 muestra las pruebas fotocatalíticas de degradación de ciprofloxacina (10mg.L^{-1}) utilizando como fotocatalizador los compósitos tratados por microondas, así como sus materiales base, utilizando 200mg de compósito y 200ml de solución contaminante usando una lámpara de Xe de 35W como fuente de radiación de luz solar simulada.

Entre los compósitos tratados por microondas, el $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{US}$ (MW20/80) y $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{US}$ (MW50/50) presentaron la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de ciprofloxacina logrando degradarla alrededor de 55 % y 42 %, respectivamente, sin embargo, ninguno pudo superar al Bi_2O_3 tratado por microondas (ver figura 32).

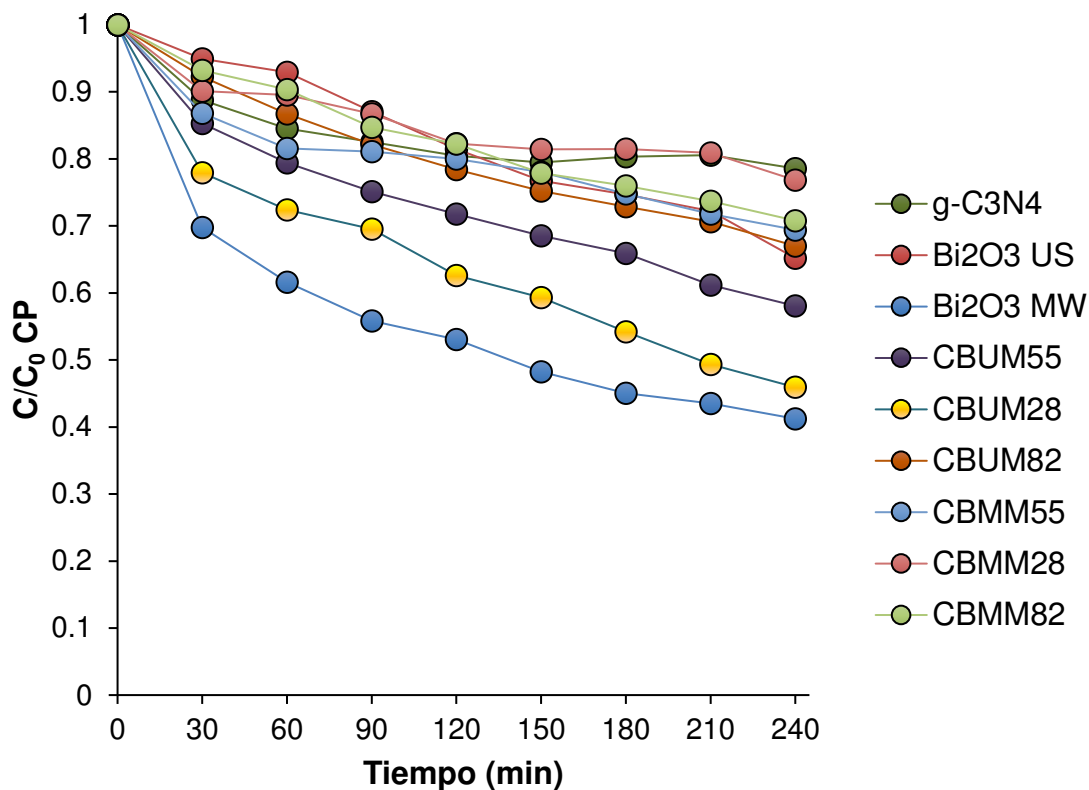


Figura 32.- Pruebas de degradación de los compósitos tratados por microondas.

Al comparar a los compósitos tratados por ultrasonido y los compósitos tratados por microondas se puede observar que, para fines de degradación de ciprofloxacina, los que mostraron mejor resultado para el sistema por ultrasonido en la figura 31 fue CBUU55 mientras que para el sistema por microondas en la figura 32 fue CBUM28.

En la figura 33 se puede apreciar la diferencia entre el compósito CBUM28 con 55% de degradación de ciprofloxacina, contra el compósito CBUU55 con 71% de degradación de ciprofloxacina.

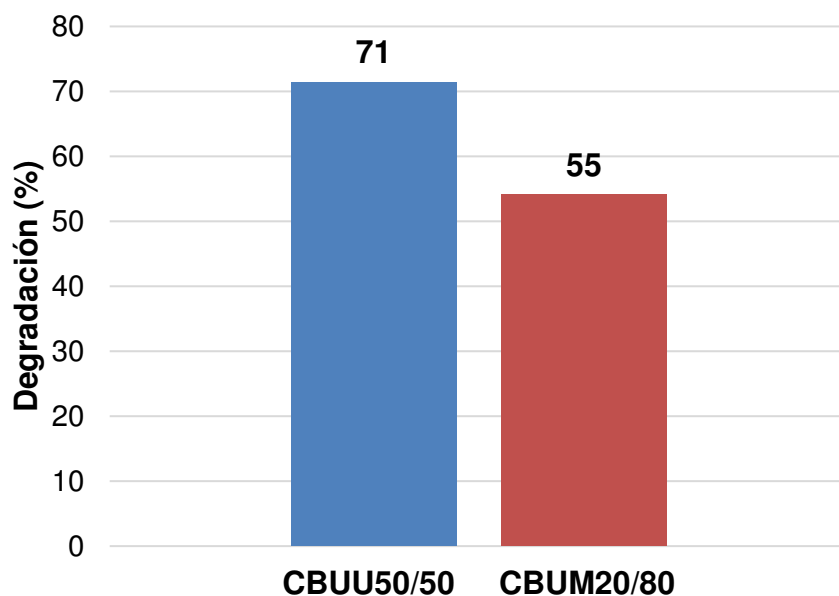


Figura 33.- Pruebas de degradación de los mejores compósitos tratados por microondas y ultrasonido.

3.3.2 Determinación del Grado de Mineralización por Análisis de Carbón Orgánico Total

Para el análisis de carbón orgánico total se utilizó una muestra que presentó la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de ciprofloxacina CBUU55. Esto fue realizado con el objetivo de determinar el grado de mineralización en la prueba.

La muestra problema se realizó a 20mg.L^{-1} de concentración de ciprofloxacina para disminuir el margen de error experimental.

La prueba se realizó en 24 horas de reacción presentando en la figura 34 el porcentaje de mineralización del compuesto CBUU55 por presentar el mejor resultado en las pruebas de degradación de la ciprofloxacina.

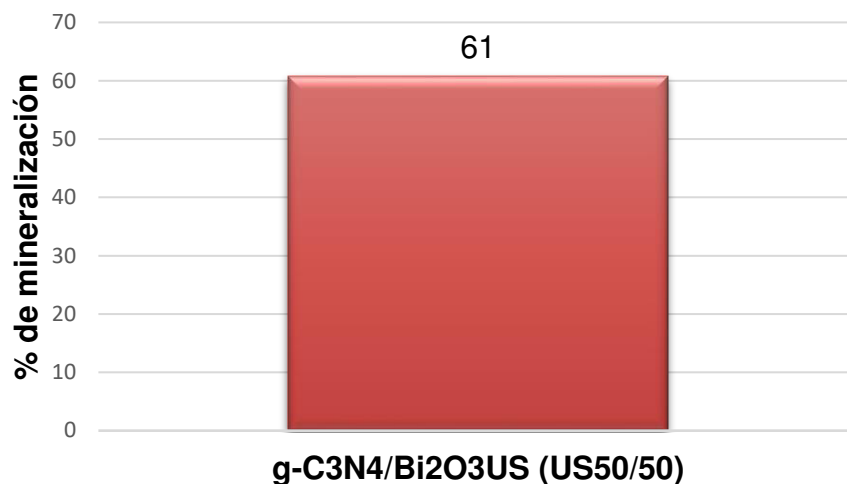


Figura 34.- Mineralización por análisis de carbón orgánico total de CBUU50/50

2.3.4 Pruebas con Scavengers

Se realizaron pruebas con secuestradores de cargas o scavengers, para identificar que agente oxidante es el que tiene mayor impacto en la reacción fotocatalítica para la degradación de ciprofloxacina.

Para este estudio se realizaron 4 pruebas utilizando como fotocatalizador el material que mostró la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de ciprofloxacina.

Las pruebas mediante el uso de secuestradores de carga (scavengers) fueron realizadas con 200 ml de la ciprofloxacina ($10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y 200 mg del catalizador. Para cada prueba se utilizó un scavenger diferente el cual evitaría que los agentes oxidantes que participan en las pruebas fotocatalíticas (h^+ , $\bullet\text{OH}$, H_2O_2 , O_2^-) influyan en la degradación de la ciprofloxacina. Los scavengers utilizados fueron los siguientes: el yoduro de potasio (KI) secuestra al agente oxidante h^+

(huecos), el Isopropanol captura al agente oxidante de $\bullet\text{OH}$ (radical hidroxilo), Catalasa correspondiente al agente oxidante H_2O_2 y Benzoquinona correspondiente al agente oxidante O_2^- (superóxidos).

En la figura 35 se puede observar los resultados de las pruebas donde se observa que el agente oxidante que influyó en una menor degradación de ciprofloxacina como modelo de molécula de Ciprofloxacina es el yodo secuestrado por el KI, el cual se utiliza para identificar la participación de agujeros en la oxidación directa de sustratos orgánicos como muestra la ecuación 5 [13].

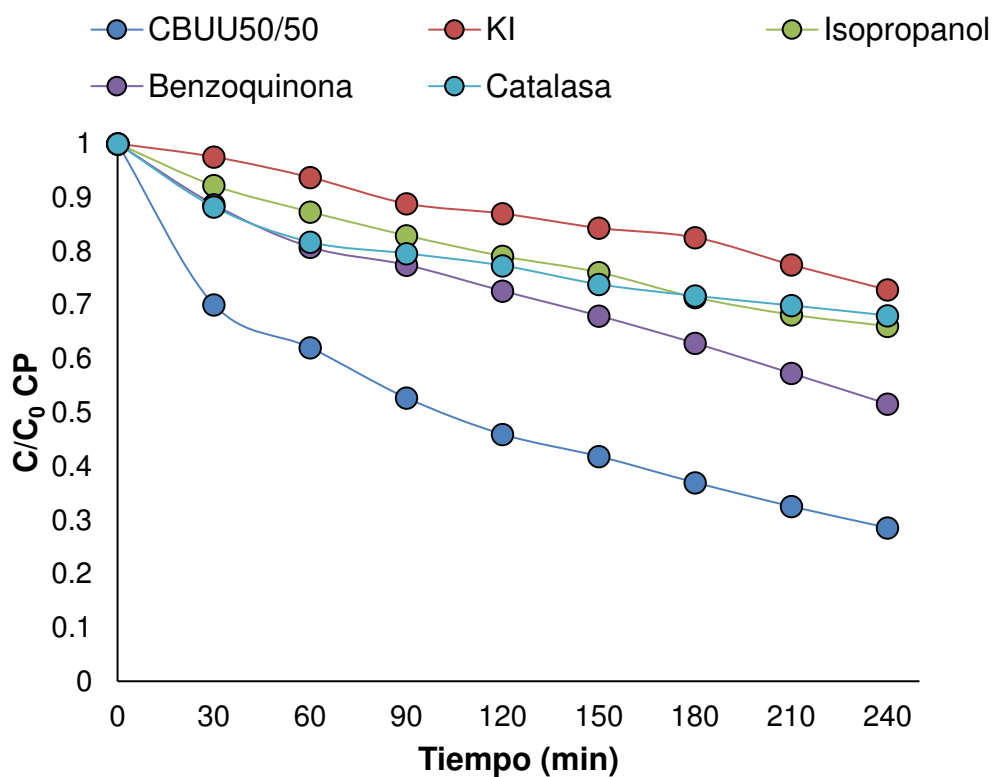


Figura 35.- Pruebas con scavengers

Por lo tanto, el agente oxidante que más favorece en la degradación de la ciprofloxacina son los huecos producidos en la reacción los cuales oxidan la molécula de ciprofloxacina descomponiéndola.

3.3.3 Pruebas de Reproducibilidad

Para medir la estabilidad del compósito CBUU55, se realizaron pruebas de reproducibilidad. Las pruebas fueron realizadas en base al mismo procedimiento escrito en la sección 2.5.1.4 pero recuperando el compósito y volviendo a reutilizarlo para determinar la estabilidad del material en la degradación de la ciprofloxacina durante 4 ciclos (ver figura 36).

En la figura 36 se visualiza que la prueba 1 del compósito CBUU55, obtuvo un porcentaje de degradación de ciprofloxacina del 71%, para la prueba 2 fue del 64%, la prueba 3 fue del 54% y finalmente, la última prueba fue del 49%, por lo que la eficiencia baja en promedio entre 5% y 10% por día.

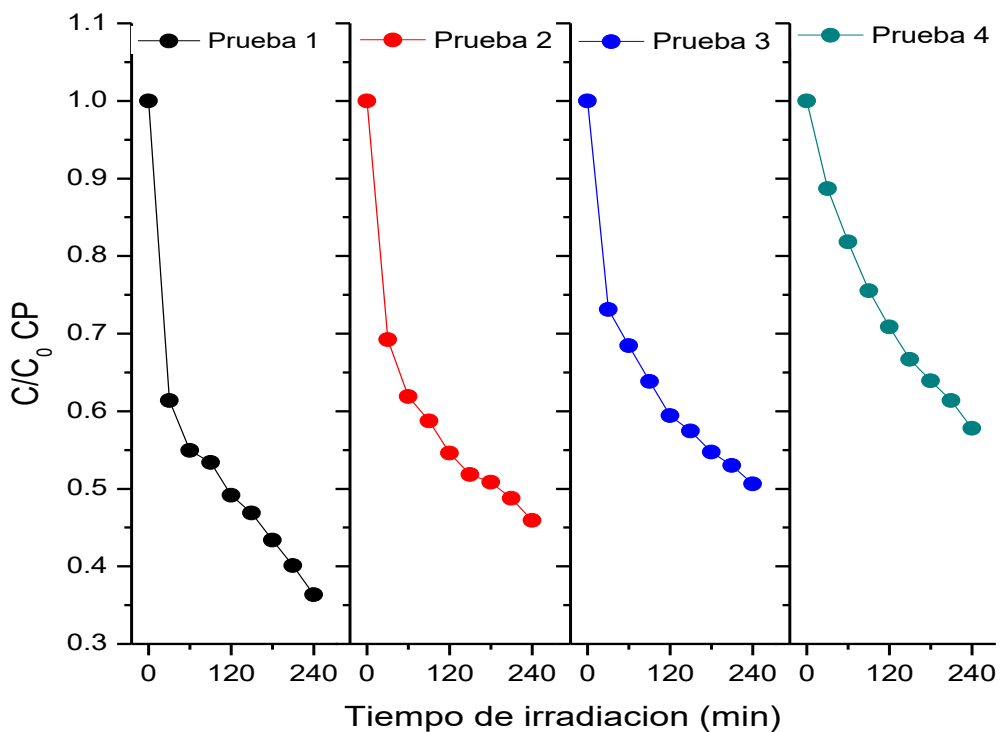


Figura 36.- Pruebas de reproducibilidad.

En base a lo anterior se pudo observar que el material CBUU55 presenta buena estabilidad ya que la variación en los resultados se puede atribuir a la pérdida de material durante su recuperación para volver a reutilizarse.

3.5 Mecanismos de degradación

A partir de los espectros de absorción resultantes por medio de la prueba de espectroscopía UV-Vis y los reportes en literatura es posible proponer una ruta de degradación para la molécula de ciprofloxacina.

En la figura 37 se pueden observar los espectros correspondientes a la degradación de ciprofloxacina con los materiales CBUU55 (figura 37a) y

CBUM20/80 (figura 37b). En estos espectros se puede observar un desplazamiento en la banda de absorbancia máxima a los 272nm a partir del minuto 30 con un desplazamiento hacia la izquierda hasta los 259nm en la figura 37a y hasta los 263 en la figura 37b. Al tratarse de la banda representativa a los anillos de quinolona, se puede estimar que hay un rompimiento en la misma y por la presencia de la banda a los 224nm a la vez que el desplazamiento de la banda principal, se puede estimar es un rompimiento desde el grupo carbonilo. También se puede observar que en lo que respecta a la banda de los 324-336 que representa a la piperazina de la molécula, presentan una degradación gradual hasta casi desaparecer en la figura 37a y una degradación muy notable en la figura 37b.

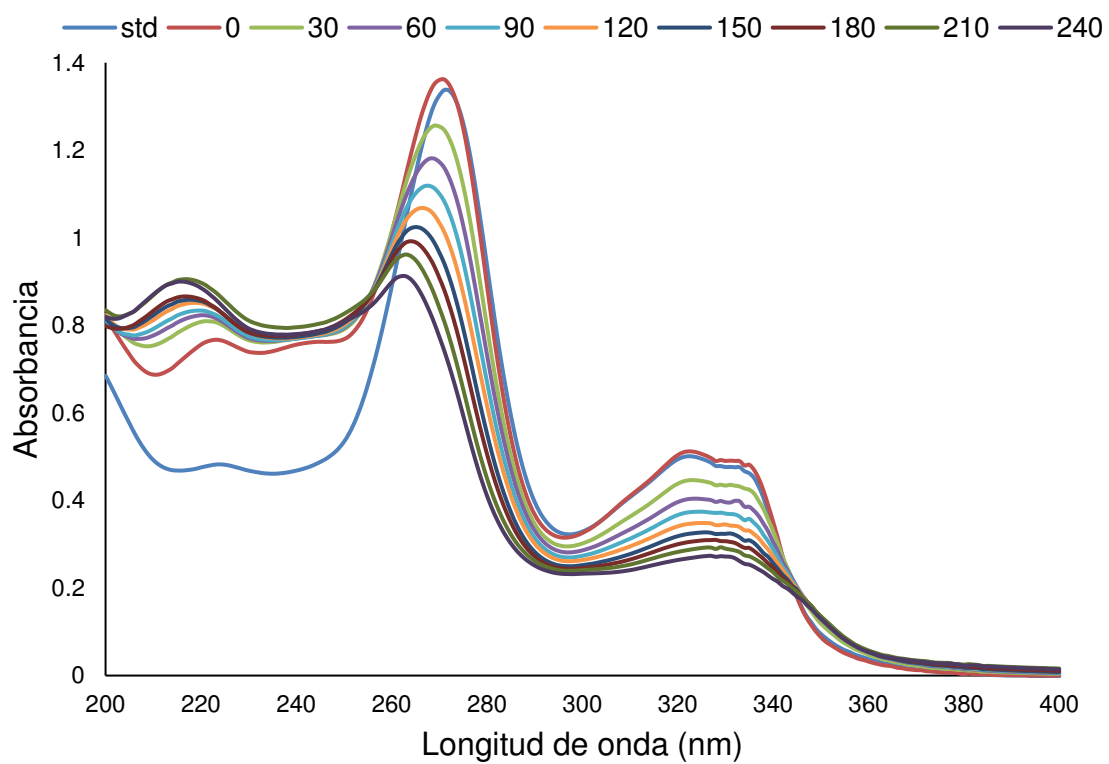
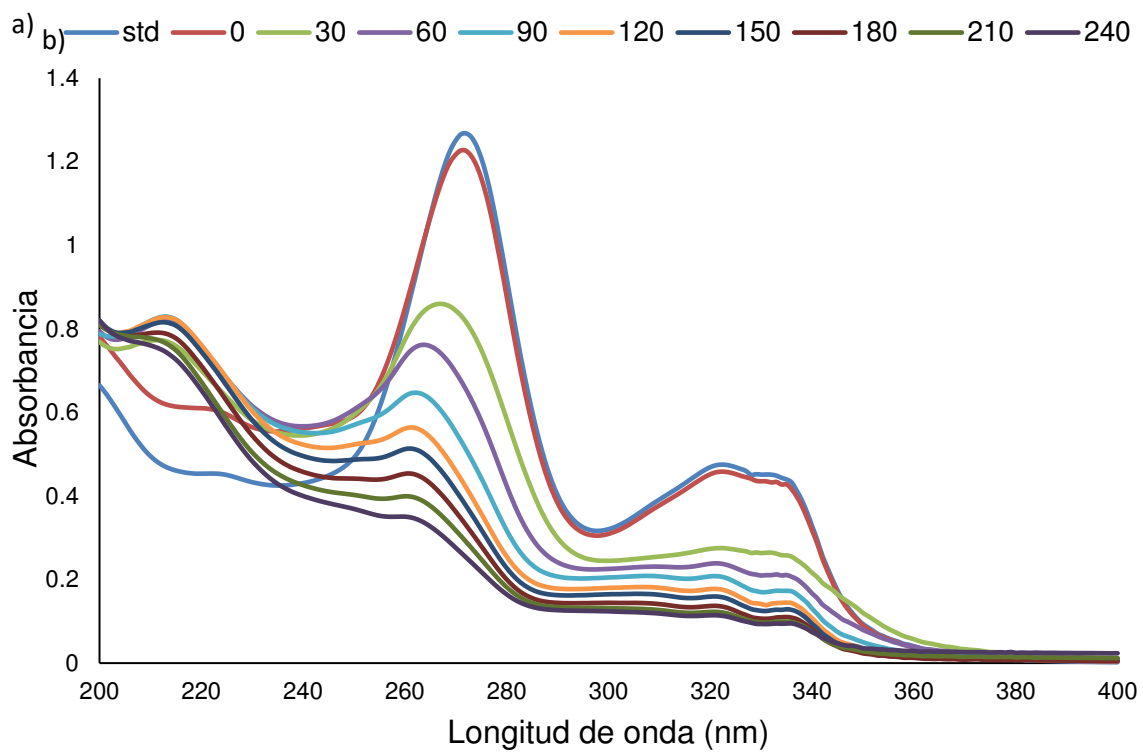


Figura 37.- Espectros de absorbancia en la cinética de degradación de ciprofloxacin por a) CBUU55 y b) CBUM20/80

Por lo anterior, de acuerdo con la literatura, se puede estimar que el mecanismo de degradación de la molécula de ciprofloxacina en ambos casos comienza desde la oxidación y rompimiento de la piperazina, seguidamente se rompe el anillo de quinolona y se adiciona un grupo carboxilo e hidroxilo a la estructura [39].

Una forma de corroborar lo anterior es por medio del análisis de espectroscopia de infrarrojo. Por medio de esta técnica se puede observar en la figura 38 las bandas de la ciprofloxacina pura en contraste con las bandas después de la degradación de esta.

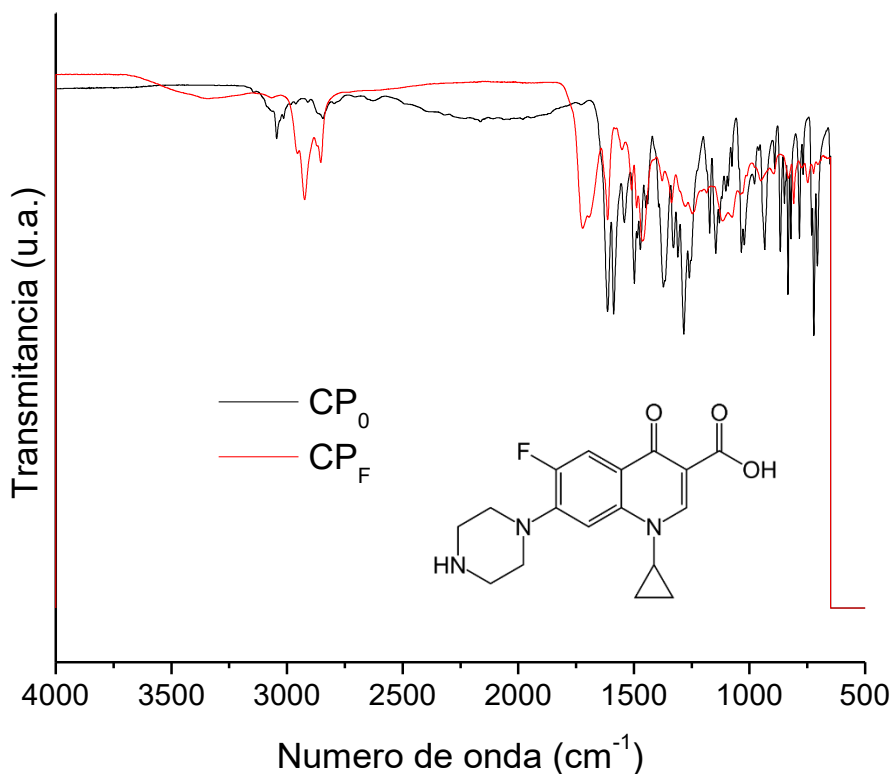


Figura 38.- Espectros de infrarrojo de ciprofloxacina pura (CP₀) y ciprofloxacina después de la degradación con CBUU55 (CP_F).

3.6 Pruebas fotocatalíticas para producción de hidrógeno

3.6.1 Pruebas con Luz UV 254nm.

Se realizaron pruebas fotocatalíticas para producción de hidrógeno en luz UV de 254nm para evaluar el comportamiento de los compósitos al ser expuesto a este tipo de radiación. Se realizaron diversas pruebas de producción de H₂ variando la cantidad de catalizador de Bi₂O₃ asistido por microondas, del g-C₃N₄ y de un compósito seleccionado (50, 100 y 200mg) para encontrar la relación más adecuada para su uso en las diversas pruebas fotocatalíticas donde la cantidad más adecuada en todos los casos para producción de H₂ fue de 50mg con lo que se procedió el resto de las pruebas con los demás materiales.

Para la prueba se usó 50mg de muestra en 200ml de agua desionizada, en exposición de luz UV de 254nm y dando seguimiento a la producción por medio de cromatografía de gases.

En el sistema de compósitos tratados por ultrasonido, el compósito de CBMU82 fue el que presento la mayor producción de hidrógeno hasta el momento con 1175 µmol/g probablemente debido a que es el que presenta mayor área superficial (ver figura 39).

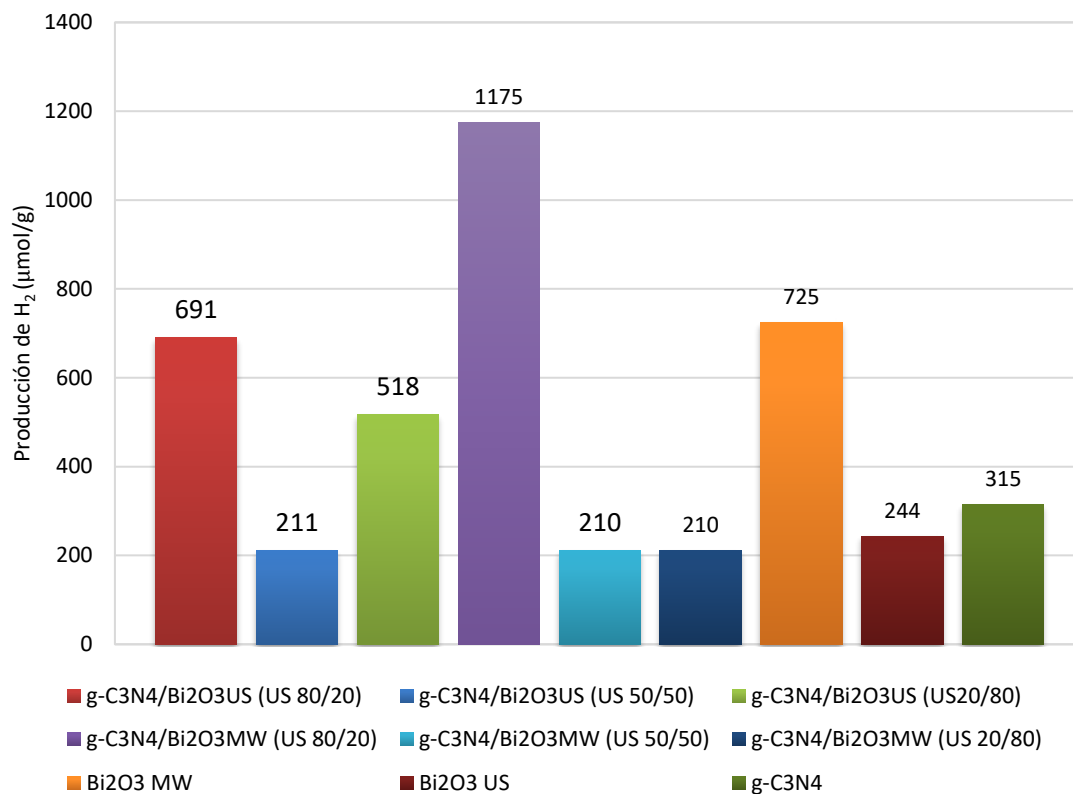


Figura 39.- Pruebas fotocatalítica de compósitos por ultrasonido para producción de hidrógeno.

En el grupo de compósitos tratados por microondas, el compósito de CBMM82 fue el que presento la mayor producción de hidrógeno hasta el momento con 537 μmol/g, probablemente debido a que para este sistema es el que presentó mayor área superficial (ver figura 40).

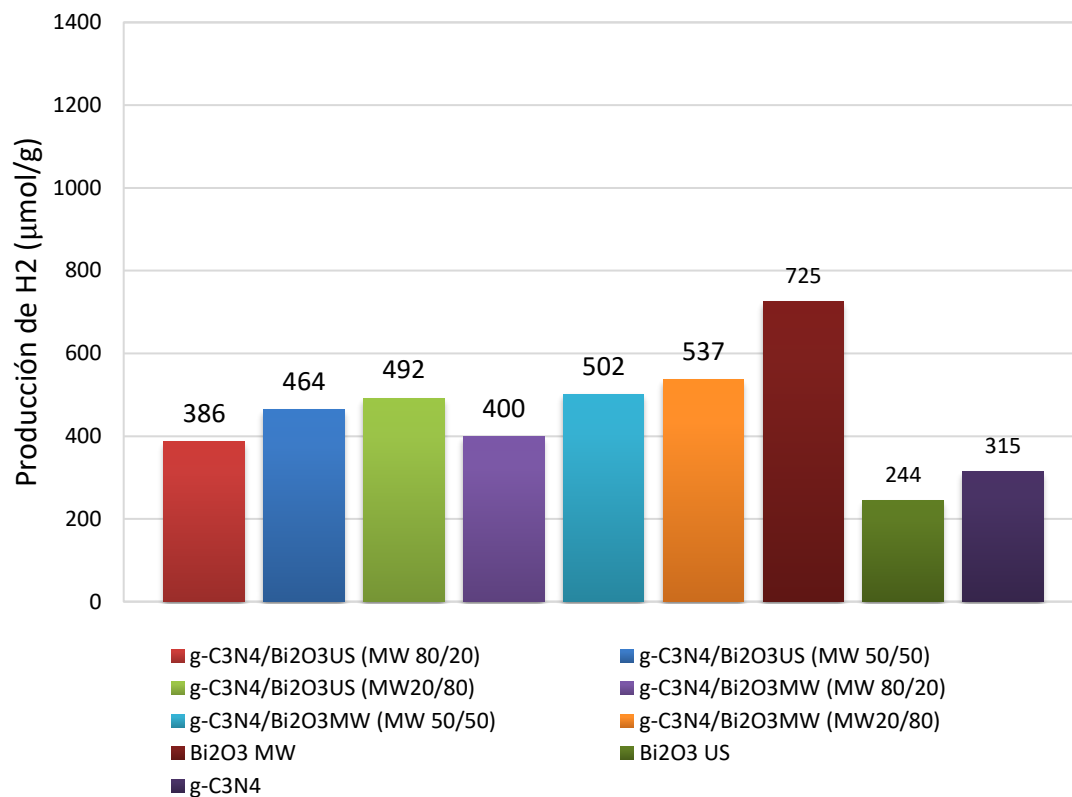


Figura 40.- Pruebas fotocatalítica de compósitos por microondas para producción de hidrógeno.

Al comparar las dos líneas de tratamiento vemos que el compósito Bi₂O₃ (MW)/g-C₃N₄ (US 20/80) es el que presentó mayor producción de hidrógeno con 1175 μmol/g de H₂. Lo anterior se puede atribuir a que es el material que presenta mayor área superficial, una superficie más lisa según las micrografías de SEM y posiblemente mayor interacción entre sus componentes creando una buena sinergia entre los mismos aprovechando su posición de bandas en esquema Z.

3.4.2 Pruebas con Luz Visible.

Una vez realizadas las pruebas en UV de 254nm, se procedió a seleccionar al material con el que se obtuvo mejor resultado, que fue CBMU82, para utilizarlo con lámpara de luz visible debido a que el material presenta un E_g de 2.7, lo cual nos dice que es factible su activación por esta radiación. Por lo tanto, se realizaron pruebas con luz visible utilizando una lámpara de 50W durante 3 horas de reacción.

En la figura 41 se puede observar que el material CBMU82 en efecto puede producir hidrógeno con una lámpara de luz visible de Xe con 50W.

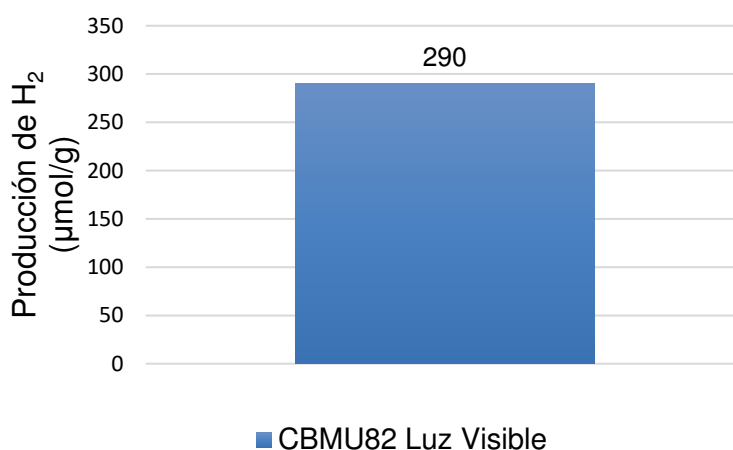


Figura 41.- Pruebas fotocatalítica de CBMU82 en luz visible de 50W para producción de hidrógeno.

Se puede observar que el CBMU82 produce mayor cantidad de H_2 con la lámpara de luz UV de 254nm que con la lámpara de luz visible de 50W, debido a que la radiación UV emite mucho mayor energía que la luz visible, provocando que sea más sencilla la generación del par hueco-electrón para llevar a cabo este tipo de reacción.

CONCLUSIONES

- Se logró obtener satisfactoriamente Bi_2O_3 vía precipitación asistido por ultrasonido y microondas sin posteriores tratamientos térmicos.
- Se logró sintetizar satisfactoriamente compósitos híbridos de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ por irradiación de ultrasonido y microondas bajo diferentes condiciones experimentales.
- De acuerdo con SEM, se observó que existe una unión física del Bi_2O_3 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ gracias a la radiación por ultrasonido y microondas durante la preparación del compósito demostrando que existe una interacción que propicia una buena sinergia de los materiales de partida para la formación de los compósitos.
- De las imágenes de SEM de los compósitos se puede observar que para ultrasonido hay una mayor dispersión entre los materiales que por microondas, al observarse en este último las partículas de cada material aglomeradas lo cual podría afectar la sinergia entre los mismos al disminuir su contacto superficial, mientras que por ultrasonido la homogenización crea una mayor interacción y sinergia.
- Los Bi_2O_3 tanto por ultrasonido como por microondas presentaron un $E_g=2.7\text{eV}$ mientras que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tiene un $E_g=2.8\text{eV}$. Usando esos datos se obtuvo la posición de banda donde que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tiene $\text{CB}= -1.17$ y $\text{VB}=1.63$, mientras los Bi_2O_3 tienen $\text{CB}= 0.39$ y $\text{VB}=3.09$, por lo anterior, se puede deducir que el tipo de esquema que presenta no es tipo II sino un esquema Z por el corto

espacio entre la banda de conducción de Bi_2O_3 y la banda de valencia del g-C $_3$ N $_4$. Por ende, se puede deducir que al formarse un esquema Z los electrones tienen recombinación entre la BC de Bi_2O_3 y la BV del g-C $_3$ N $_4$ permitiendo que los electrones de este y los huecos de Bi_2O_3 no tengan efecto de recombinación, propiciando a un material bifuncional para producción de hidrógeno y degradación de contaminantes.

- Dentro del grupo preparado por microondas, el compósito con una relación 80/20 (g-C $_3$ N $_4$ /Bi $_2$ O $_3$ US) fue el que mayor actividad fotocatalítica presentó, sin embargo, en general el compósito 50/50 (g-C $_3$ N $_4$ /Bi $_2$ O $_3$ US) preparado por ultrasonido sigue presentando la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de la ciprofloxacina; es decir, la muestra que presentó la más alta cristalinidad y además se encuentra homogéneamente dispersa, además de presentar el tamaño de partícula más pequeña.

- Al comparar los dos compósitos que mayor degradación presentaron, el compósito con una relación 50/50 (g-C $_3$ N $_4$ /Bi $_2$ O $_3$ US) tratado por ultrasonido corrobora su eficiencia en degradación de la molécula de contaminante emergente al mostrar un mayor porcentaje de mineralización de esta.

- Por medio de los scavenger podemos deducir la mayor participación en la oxidación directa de sustratos orgánicos son los huecos (h^+) formados.

- Dentro del grupo preparado por microondas, el compósito que mayor producción de H_2 presentó fue g-C $_3$ N $_4$ /Bi $_2$ O $_3$ MW (MW20/80), sin embargo, en general el compósito que presentó mayor producción de H_2 fue g-

C3N4/Bi2O3MW (US80/20) correspondiente al grupo de ultrasonido; es decir, la muestra que no solo presentó alta cristalinidad, sino que presentó la mayor área superficial relativamente, una dispersión homogénea y fue el que presentó mayor tamaño de partícula, lo cual es favorable para producción de H₂ vía fotocátalisis.

- El compuesto con una relación 80/20 (g-C3N4/Bi2O3MW) tratado por ultrasonido también presenta una producción de H₂ a Luz Visible ya que su E_g es de 2.7.

- En general al comparar los dos grupos por ultrasonido y microondas se puede observar que el grupo por ultrasonido presentó una mayor dispersión que el grupo por microondas, lo cual le favoreció al momento de que sus partículas interaccionen entre sí mejorando su sinergia en la reacción fotocatalítica tanto para degradación de contaminantes emergentes como para producción de H₂.

- Se demostró potencializar las propiedades del Bi2O3 y g-C3N4 por mediante el desarrollo de compósitos desarrollando una buena sinergia entre los mismos a través de un esquema Z obteniendo un material bifuncional para degradación de contaminantes emergentes y producción de hidrógeno.

REFERENCIAS

- 1.- Manahan S.E. (2007). Introducción a la química ambiental. Ed. Reverté. México D.F. Pág. 145.
- 2.- Jiménez-Cisneros B.E. (2001). La contaminación ambiental en México. México. Pág. 29.
- 3.- Prat N., Ros J., Peters F., Margalef R. (2004). Ecólogo de la biosfera. Una biografía científica. Ed. Agbar. España. Pág. 141.
- 4.- Lamastra L., Balderacchi M., Trevisan M. (2016). Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. MethodsX. Italia. Pág. 460.
- 5.- Murgolo S., Yargeau V., Gerbasi R., Visentin F., El Habra N., Ricco G., Lacchetti I., Carere M., Curri M.L., Mascolo G. (2016). A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. Chemical Engineering Journal. Italia. Pág. 2.
- 6.- Delgado-Ortega H.S. (2016). Análisis de la exposición de compuestos emergentes en varios escenarios de usos del agua. Universidad politécnica de Cataluña. España. Pág. 4-12.
- 7.- Villaseñor-Basulto D.L., Real-Olvera J., Rojas-Ramírez J.P. (2015). Remoción de Ciprofloxacina presente en Aguas Sintéticas empleando Moringa oleífera como Coagulante Natural. Universidad de Guadalajara-Centro Universitario de Tonalá. México. Pág. 14-15.

- 8.- Sangion A., Gramatica P. (2016). PBT assessment and prioritization of contaminants of emerging concern: Pharmaceuticals. Environmental Research. Italia. Pág. 2.
- 9.- Rizzo L., Della-Sala A., Fiorentino A., Li-Puma G. (2014). Disinfection of urban wastewater by solar driven and UV lamp e TiO_2 photocatalysis: Effect on a multi drug resistant Escherichia coli strain. Water Research. Italia y Reino Unido. Pág. 145-152.
- 10.- Shiyi C., Chuansheng C., Xiaodi X., Bin Z., Xutao N., Tiangui L., Xiaohua C., Xiangmin M., Yi X. (2013). Hypothermia-controlled Co-precipitation route to deposit well-dispersed $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanospheres on polymorphic graphene flakes. Vacuum. China. Pág. 1.
- 11.- Domènech X., Jardim W.F., Litter M.I. (1998). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. CYTED. Argentina. 4-23.
- 12.- Rodríguez J., Candal R.J., Solís J., Estrada W., Blesa M.A. (2005). Solar Safe Water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. UNSAM. Argentina. Pág. 135-136.
- 13.- Palominos R.A., Mondaca M.A., Giraldo A., Peñuela G., Pérez-Moya M., Mansilla H.D. (1999). Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO_2 and ZnO . Catalysis Today. Chile, Colombia y España. Pág. 103.
- 14.- Kharisov B.I., Ortiz-Méndez U. (1999). Uso del ultrasonido en procesos químicos. UANL. México. Pág. 13-14.

- 15.- Prado-Gonjal J., Morán E. (2011). Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. XIV conference on heterocycles in bio-organic chemistry. España. Pág. 129-132.
- 16.- Jin-Su K., Jae-Woong O., Seong-Ihl W. (2016). Improvement of the photocatalytic hydrogen production rate of g-C₃N₄ following the elimination of defects on the Surface. Catalysis. Corea del Sur. Pág. 1-2.
- 17.- Sagaya-Selvam C., Wan-Kuen J. (2017). Z-scheme CdS/g-C₃N₄ composites with RGO as an electron mediator for efficient photocatalytic H₂ production and pollutant degradation. Chemical Engineering Journal. Corea del Sur. Pág. 1.
- 18.- Li Y., Wu S., Huang L., Xu H., Zhang R., Qu M.I., Gao Q., Li H. (2014). g-C₃N₄ modified Bi₂O₃ composites with enhanced visible-light photocatalytic activity. Journal of Physics and Chemistry of Solids. China. Pág. 112.
- 19.- Song X., Xiaoyi H., Wenhe X., Xiucheng W., Deyan H. (2015). Dramatic improvement of photocatalytic activity for N-doped Bi₂O₃/g-C₃N₄ composites. Materials Letters. China. Pág. 640.
- 20.- Ramos-Castellanos P. (2009). Cambio Climático, un desafío a nuestro alcance. Dossier. España. Pág. 83.
- 21.- Ministerio de educación política social y deporte, gobierno de España. (2008). Fuentes de energía para el futuro. España. Pág. 95.

- 22.- Ramos P.M. (2012). Nitruros de carbono grafénicos como catalizadores para la descomposición del agua y tóxicos ambientales. Escuela técnica superior de ingenierías agrarias. México. Pág. 1-4.
- 23.- Sistema Nacional de Información del Agua (SINA). Estadísticas del agua de México. (2011). CONAGUA. México. Pág. 115.
- 24.- Fondevila M.M., Scarpellini S. (2013). Guía de mercados energéticos. España. Pág. 256.
- 25.- Torres-Martínez L.M., Gómez-Solís C., Juárez-Ramírez I., Ballesteros-Pacheco J.C., Sánchez-Martínez D. (2015). Actividades catalíticas del tantalato de sodio en la producción de hidrógeno por procesos fotoinducidos. México. Pág. 48-55.
- 26.- Lanza-Espino G., Hernández-Pulido S., Carbajal-Pérez J.L. (2000). Organismos indicadores de la calidad del agua y de la contaminación. Plaza y Valdés. México D.F. Pág. 11.
- 27.- Kezhen Q., Bei C., Jiaguo Y., Wingkei H. (2017). A review on TiO_2 -based Z-scheme photocatalysts. Chinese Journal of Catalysis. China. Pág 1937-1939.
- 28.- Quanlong X., Bei C., Jiaguo Y., Gang L. (2017). Making co-condensed amorphous carbon/g- C_3N_4 composites with improved visible-light photocatalytic H_2 -production performance using Pt as cocatalyst. Carbon. China y Arabia Saudita. Pág. 241-248.

- 29.- Barawi M., Clamagirand J.M., Ponthieu M., Yoda S., Ares J.R., Bodega J., Fernández J.F., Ferrer I.J., Leardini F., Sánchez C. (2013). El sistema energético solar hidrógeno: semiconductores para fotogeneración de H₂. Temas de Física. España, Italia y Francia. Pág. 47-54.
- 30.- Dongdong C., Shuxing W., Jianzhang F., Shaoyou L., GuangYing Z., Weihua F., Fan Y., Yi C., ZhanQiang F. (2017). A nanosheet-like α -Bi₂O₃/g-C₃N₄ heterostructure modified by plasmonic metallic Bi and oxygen vacancies with high photodegradation activity of organic pollutants. Separation Purification Technology. China. Pág 232.
- 31.- Raza W., Khan A., Umair A., Muneer M., Bahnemann D. (2015). Facile fabrication of visible light induced Bi₂O₃ nanorod using conventional heat treatment method. Molecular Structure. Germany. Pág. 40.
- 32.- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2017.
- 33.- Gogate P.R., Sancheti S.V., Saini C., Ambati R. (2017). Synthesis of ultrasound assisted nanostructured photocatalyst (NiO supported over CeO₂) and its application for photocatalytic as well as sonocatalytic dye degradation. Catalysis. India. Pág 50-57.
- 34.- Morán E., Prado-Gonjal J., Schmidt R. (2015). Microwave-Assisted Routes for the Synthesis of Complex Functional Oxides. Inorganics. España. Pág. 101-107

- 35.- De León Abarte I.D. (2014). Efecto de la L-lisina en las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas del Bi_2O_3 sintetizado vía precipitación asistida con ultrasonido. UANL. México. Pág. 29
- 36.- Rungjaroentawon N., Onsuratoom S., Chavadej S. (2012). Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mixed oxide photocatalysts. Hydrogen Energy. Tailandia. Pág. 11065.
- 37.- Ashokkumar, M. (1998). An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy Pág. 427–438.
- 38.- Harvey R.A., Champe P.C. (2009). Farmacología. Lippincott. España. Pág. 388-389.
- 39.- Moltalvo T. (2016) Síntesis de bismutatos de calcio y potasio vía química suave: caracterización y evaluación de sus propiedades fotocatalíticas. UANL. México. Pág. 62.
- 40.- Karimi-Nazarabad M., K. Goharshadi E. (2016). Highly efficient photocatalytic and photoelectrocatalytic activity of solar light driven $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite. Solar energy materials and solar cells. Irán. Pág. 491.